

# Eine Potentialabschätzung des Einsatzes von Gas- und Flüssigreaktoren in der Spezialchemie

## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Simone Schildmann  
aus Dortmund

genehmigt von der  
Fakultät für Mathematik/Informatik und Maschinenbau  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

18.12.2018

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling

Hauptberichterstatter: apl. Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz

1. Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

2. Mitberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Robert Güttel

# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner dreieinhalbjährigen Tätigkeit als Promotionsstudentin in der Firma Merck KGaA in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal.

Ich danke besonders meinem Doktorvater Herrn apl. Prof. Dr.-Ing. Ulrich Kunz für das mir entgegengebrachte Vertrauen, sein Interesse an der Arbeit, sowie die intensive und fachliche Betreuung und Unterstützung.

Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek und Prof. Dr.-Ing. Robert Güttel danke ich für die Übernahme der Korreferenten, das dem Projekt entgegengebrachte Interesse, sowie ihren hilfreichen und kritischen Fragen während der letzten Jahre.

Mein besonderer Dank gilt Dr.-Ing. Christoph Greve, Entwicklungsingenieur in der Abteilung Performance Materials Operations Process Technologies Engineering der Firma Merck KGaA. Seine Betreuung meiner Arbeit und fachlichen Hilfestellungen und Kritiken haben maßgeblich zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen. Weiter Danke ich Dr.-Ing. Dirk Schmalz, Leiter der Abteilung Performance Materials Operations Process Technologies Engineering, für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Ebenfalls gilt ein großer Dank der gesamten Abteilung Performance Materials Operations Process Technologies Upscaling High Pressure Reactions und Gas Reactions & Catalysis für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes zur Durchführung meiner Experimente, sowie dem äußerst angenehmen Arbeitsklima. Besonderer Dank gilt Andreas Schmidt, der mir im Labor bei Problemen und Fragen immer zur Seite stand und durch seine Bachelorarbeit zu dieser Arbeit beitragen hat.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen weiteren Mitarbeitern meiner Abteilung für die direkte und indirekte Unterstützung meiner Arbeit. Ich habe mich in diesem angenehmen Arbeitsklima immer sehr wohl gefühlt.

Ein weiterer Dank geht an die wissenschaftlichen Mitarbeiter des ICVT der TU Clausthal, die mich trotz der wenigen Aufenthalte in Clausthal Zellerfeld immer herzlich willkommen heißen haben und für jegliche Diskussion offen waren.

Ich danke meinen Eltern, meinem Bruder und seiner Frau sowie meinen Freunden für die Unterstützung und Förderung meiner Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt meinem Lebensabschnittsgefährten Stefan Lassig, der in allen Höhen und Tiefen für mich da war.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation .....</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation der Arbeit.....	1
1.2	Ziele der Arbeit .....	4
1.3	Vorgehensweise und Aufbau der Arbeit.....	5
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund .....</b>	<b>6</b>
2.1	Der chemische Reaktor.....	6
2.2	Mikroreaktionstechnik – Stand der Technik.....	7
2.3	Gas-Flüssig-Reaktionen.....	12
<b>3</b>	<b>Portfolio Gas-Flüssig-Reaktionen.....</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>Materialien und Methoden .....</b>	<b>27</b>
4.1	Chemikalien und verwendete Geräte.....	27
4.2	Aufbau des diskontinuierlichen Rührkessel.....	28
4.3	Übersicht über die Experimente und angewandten Methoden .....	31
4.3.1	Bestimmung des Henry-Koeffizienten .....	31
4.3.2	Bestimmung des volumenbezogenen Stoffübergangs-koeffizienten.....	32
4.3.3	Bestimmung der Reaktionskinetik .....	33
4.3.4	Analyse der Proben mittels Gaschromatographie (GC) .....	35
<b>5</b>	<b>Experimente im diskontinuierlichen Rührkessel .....</b>	<b>37</b>
5.1	Experimentelle Ergebnisse zur Bestimmung des Henry-Koeffizienten.....	37
5.2	Experimentelle Ergebnisse zur Bestimmung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten .....	39

<b>5.3</b>	<b>Ergebnisse zur Bestimmung der Reaktionskinetik .....</b>	<b>46</b>
5.3.1	Experimentelle Ergebnisse.....	46
5.3.2	Modellierung der experimentellen Ergebnisse .....	51
<b>6</b>	<b>Aufbau einer kontinuierliche Laboranlage im Mikromaßstab .....</b>	<b>59</b>
6.1	Aufbau der Anlage.....	59
6.2	Vorbereitung und Durchführung der Experimente .....	65
6.3	Auswertung der Experimente .....	65
6.4	Modellierung der experimentellen Ergebnisse .....	75
<b>7</b>	<b>Verfahrenstechnische und wirtschaftliche Betrachtung einer Mikroreaktionsanlage .....</b>	<b>86</b>
7.1	Wirtschaftliche Betrachtung.....	86
7.2	Verfahrenstechnische Betrachtung .....	92
7.3	Auswahlleitfaden .....	95
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>101</b>
<b>9</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>104</b>
<b>Anhang A</b> .....		<b>I</b>
<b>Anhang B</b> .....		<b>VIII</b>
<b>Anhang C</b> .....		<b>XIII</b>

# 1 Motivation

Dieses Kapitel beschreibt die Motivation der vorliegenden Arbeit. Es wird verdeutlicht, dass die Mikroreaktionstechnik immer mehr an Wert gewinnt und speziell im Bereich unterschiedlicher Fluid-Fluid Mischungen ein enormes Potential aufweist. Anschließend werden die Ziele der Arbeit herausgearbeitet und der strukturelle Aufbau vorgestellt.

## 1.1 Motivation der Arbeit

Seit Mitte der 90iger Jahre etabliert sich die Mikroreaktionstechnik in der chemischen Industrie und erlangt insbesondere in der Spezialchemie und Pharmaindustrie eine immer größer werdende Bedeutung. Durch die kleinen Dimensionen und die größeren Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisse sowie der damit größeren spezifischen Phasengrenzflächen, wird der Stoff- und Wärmeübergang intensiviert. Exotherme und mischungssensitive Reaktionen können besser kontrolliert werden und durch eine bessere Handhabung der Temperaturabführung kann das Arbeiten im isothermen Bereich realisiert werden. Beim Einsatz von kritischen, korrosiven, toxischen und hoch reaktiven Substanzen wird aufgrund des geringen Reaktor-Hold-Ups und kleiner Einsatzmengen das Sicherheitsrisiko vermindert und die Kontaminationsgefahr gering gehalten. Somit können neue Synthesewege erschlossen werden. Bei kontinuierlicher Prozessführung werden kürzere Verweilzeiten, schnellere Reaktionszeiten und eine gleichbleibende Qualität beobachtet. Das Fördern hoch viskoser Flüssigkeiten gestaltet sich aufgrund des Druckverlustes als schwierig, insbesondere in der Mikroreaktionstechnik [1–5].

Bei Gasphasenreaktionen sowie ein- und zweiphasigen Flüssig-Flüssig-Reaktionen werden kontinuierliche Mikroreaktoren bereits vielfältig eingesetzt. Zahlreiche Veröffentlichungen charakterisieren und klassifizieren Mikroreaktoren in diesem Bereich und mit Hilfe verschiedener Reaktionen, beispielsweise der „Villermoux-Dushman-Reaktion“, können Reaktoren hinsichtlich ihrer Mischgüte charakterisiert werden. Auch die Firma Merck KGaA setzt kontinuierliche Mikroreaktoren für solche Reaktionen im Labor- und Technikumsmaßstab erfolgreich ein. Gas-Flüssig-Reaktionen, wie beispielsweise die Hydrierung, Oxidation, Fluorierung, Chlorierung, Bromierung und Sulfonierung spielen in der chemischen Industrie eine bedeutende

Rolle, die Umsetzung in Mikroreaktoren steht jedoch noch in den Anfängen. Es existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen, die den Aufbau von Mikroreaktoren beschreiben, Reaktordesigns präsentieren und über die Umsetzung verschiedener Reaktionstypen diskutieren. Auch werden in einer Vielzahl von Reaktoren der Stoffübergang oder auch das Strömungsverhalten charakterisiert, aber eine explizite Beispielreaktion, wie eben die Villiermaux-Dushman-Reaktion, existiert für Gas-Flüssig-Reaktionen nicht [6].

Weiß et al. [6] veröffentlichte 1987 eine Klassifizierung von konventionellen Reaktoren hinsichtlich bestimmter Charakteristika, sodass aufgrund bestimmter Eigenschaften einer Reaktion der Reaktor ausgewählt werden kann. Dem aktuellen Stand in der Mikroverfahrenstechnik mangelt es an genügend Wissen und Potenzial, um solche Kriterien zu entwickeln. Anders als bei konventionellen Reaktoren spielen bei Mikroreaktoren sogenannte Mikroeffekte oder auch Skalierungseffekte eine besondere Rolle. Dies sind Effekte, die „beim Übergang von der Makro- auf die Mikroskala signifikant werden und eine Intensivierung von Stoff- und Wärmetransport sowie von oberflächenbestimmten Phänomenen erlauben (Prozessintensivierung).“ [5]. Zurückgeführt auf die verfahrenstechnischen Grundlagen kann dies in drei wesentlichen Effekten beschrieben werden, die Eingangs bereits erwähnt wurden. Durch die kleinen Abmessungen der Kanalquerschnitte wird der Wärmetransport beschleunigt, sodass die spezifische Wärmeübertragungsleistung wesentlich erhöht wird. Im Idealfall können stark endotherme oder exotherme Reaktionen isotherm umgesetzt werden und die Gefahr einer Wärmeexplosion kann unterdrückt werden. Neben dem Wärmetransport wird der Stofftransport beschleunigt und es kommt zu einer höheren Mischeffizienz. Weiter wird durch die kleinen Abmessungen die spezifische Phasengrenzfläche sowohl für die spezifische Wandoberfläche, als auch für die spezifische Phasengrenzfläche zweier nicht mischbarer fluiden Phasen erhöht. Die Reaktionen können somit beschleunigt und Kettenexplosionen vermieden werden. Bei der Umsetzung eines Laborsystems zur Produktionsanlage werden diese Effekte meist nicht durch einen Scale-Up, sondern durch ein sogenanntes „Equal-Up“ [5] erhalten. Dabei handelt es sich beispielsweise um ein Numbering-Up (internes/externes), wobei lediglich die Anzahl der Reaktoren erhöht wird, nicht aber ihre Dimensionen. Dies spiegelt sich in höheren Investitionskosten wieder.



Um technisch realisierbare Konzepte zu entwickeln, mit denen eine Gas-Flüssig-Reaktion von einem konventionellen Batch-Prozess in einen kontinuierlichen Mikroreaktions-Prozess umgesetzt werden kann, bedarf es umfangreiche Kenntnisse über die Reaktion, deren Kinetik und thermodynamischen Eigenschaften. Eine erfolgreiche Umsetzung gestaltet sich aufgrund unterschiedlicher Aspekte schwierig, wie beispielsweise das Vermischen der Phasen und dem davon abhängigen Stoffübergang. Es müssen somit bestimmte Voraussetzungen herausgearbeitet und geschaffen werden, die zur Prozessintensivierung und der damit verbundenen Mikroeffekte führen. Vor diesem Hintergrund werden im nächsten Abschnitt die Ziele meiner Dissertation vorgestellt.

## 1.2 Ziele der Arbeit

Anders als bei der Entwicklung von Mikroreaktoren und deren Anwendung für Flüssig-Flüssig-Reaktionen steht die Firma Merck KGaA im Bereich von Gas-Flüssig-Reaktionen in Mikroreaktoren in den Anfängen. Um eine Expertise in diesem Bereich aufzubauen, bedarf es neben einem apparativen und technischen Know-how auch der genauen Charakterisierung und Analyse der eingesetzten Reaktionen.

Ebenso wie bei klassischen Reaktoren haben die Geometrien und Abmessungen, die Benetzung der Materialien, aber auch die Beschaffenheit der verwendeten Fluide, ihre Oberflächenspannungen, Viskositäten, Durchmischungen, Scherkräfte, u.v.m. einen Einfluss auf die Umsetzung einer Reaktion. Bei Mikroreaktoren jedoch spielen zusätzliche Skalierungseffekte eine besondere Rolle, durch die der Prozess intensiviert wird. Durch unterschiedliche Volumenströme und Drücke entstehen verschiedene Strömungsregime, die abhängig vom Aufbau des Reaktors nicht vereinheitlicht angegeben werden können. Das Verhalten muss somit individuell angepasst werden, da aufgrund der unterschiedlichen Gas- und Flüssigkeitseigenschaften die Betriebsparameter von einer Reaktion nicht auf eine andere Reaktion übertragen werden können. Für meine Dissertation war es folglich notwendig, zunächst eine geeignete Gas-Flüssig-Reaktionen zu definieren, zu charakterisieren und anschließend zu analysieren. Diese sollte nach Möglichkeit selektiv, ungefährlich im Umgang und nicht aus einem aktuellen internen Prozess der Firma Merck KGaA sein. Dennoch sollte sich ein späterer Nutzen aus der Reaktion für die Firma Merck KGaA absehen.

Des Weiteren ist bekannt, dass der Einsatz von kontinuierlichen Mikroreaktionsanlagen deutliche Vorteile gegenüber einem diskontinuierlichen Rührkessel aufweist. So soll der Stofftransport aufgrund der größeren Phasengrenzflächen verbessert, die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und das Arbeiten bei milden Bedingungen ermöglicht werden. Durch die Herausarbeitung eines technisch realisierbaren Konzeptes eines Reaktors für Gas-Flüssig-Reaktionen und letztendlich einer kontinuierlichen Mikroreaktionsanlage im Labormaßstab, dessen Aufbau und Inbetriebnahme sollten diese Vorteile untersucht, überprüft und belegt werden. Um die Anzahl der Experimente gering zu halten und für weitere unbekannte Reaktionen optimale Parametereinstellungen zur Durchführung einer

Reaktion eingrenzen zu können, sollte ein Simulationsmodell entwickelt werden. Dies umfasst sowohl ein Modell für einen diskontinuierlichen Rührkessel als auch für ein Strömungsrohr.

Anhand dieser Modelle sowie mit der hier ausgewählten Reaktion und den gesammelten kinetischen Daten, steht eine Beispielreaktion zur Verfügung, mit der ein neuer und in der Performance unbekannter Mikroreaktor bewertet werden kann.

### **1.3 Vorgehensweise und Aufbau der Arbeit**

Nach einleitenden Seiten mit theoretischem Hintergrund und Stand der Wissenschaft in der Mikroreaktionstechnik im Kapitel 2 wird die Findung einer Beispielreaktion für Gas-Flüssig-Reaktionen ausgearbeitet. Diese wird anhand vorliegender Sicherheitsstandards, einem Portfolio seitens Merck und der aktuellen Literatur in Kapitel 3 charakterisiert. In Kapitel 4 wird die Untersuchung der Reaktion hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften und ihrer Reaktionskinetik sowie der Bestimmung des Stoffübergangskoeffizienten in einem diskontinuierlichen Rührkessels beschrieben. Mit Hilfe eines Simulationsprogramms wird neben experimentellen Untersuchungen ein Modell zur Berechnung des Umsatz-Zeit-Verlaufs in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes erstellt. Der Einfluss des Stofftransportes bei unterschiedlichen Temperaturen sowie das Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht im vorliegenden System wird untersucht. Parallel dazu wird eine kontinuierliche Mikroreaktionsanlage im Labormaßstab geplant, konstruiert, aufgebaut und in Betrieb genommen. Neben der Analyse der Betriebsparameter zur Einstellung eines einheitlichen Strömungsregimes, aber auch den dabei zu berücksichtigenden Sicherheitsanforderungen beim Bau einer solchen Anlage, zeigt Kapitel 6 die Problemstellungen und Lösungsansätze während der Inbetriebnahme der Anlage. Die Verbesserung des Stofftransportes bei gleichbleibenden Betriebsparametern wird bewiesen und zur Vervollständigung des Modells des diskontinuierlichen Rührkessels wird das Modell auf ein Strömungsrohr übertragen. Abschließend folgt die Betrachtung des Prozesses aus wirtschaftlicher Sicht sowie die Eingliederung der Ergebnisse in den Stand der Wissenschaft und Merck im siebten Kapitel. Mit Hilfe eines Auswahlleitfadens werden mögliche Grenzen der Betriebsparameter gesetzt, sodass zusammenfassend ein Ausblick auf die Vielfalt des Einsatzes einer Gas-Flüssigkeits-Mikroreaktionsanlage gegeben und diskutiert werden kann.

## 2 Theoretischer Hintergrund

Im folgenden Kapitel wird zunächst kurz die allgemeine Klassifizierung des chemischen Reaktors definiert. Anschließend wird der Stand des Wissens der Mikroreaktionstechnik sowie abschließend die Eigenschaften von Gas-Flüssig-Reaktionen dargestellt.

### 2.1 Der chemische Reaktor

Das Kernstück jeder Reaktion in der chemischen Industrie ist der chemische Reaktor. Die Leistungsfähigkeit des Reaktors wird durch seine Kapazität, seinen Material- und Energieverbrauch, sowie die technischen Kennzahlen, Selektivität, Umsatz und Ausbeute bestimmt. Aufgrund verschiedener Geometrien der Reaktoren entstehen jeweils unterschiedliche Phasenmischungen, sodass der damit verbundene Stoff- und Wärmetransport von Reaktor zu Reaktor variiert. Unterschiedliche Reaktionstypen werden somit aufgrund ihrer Eigenschaften in den verschiedensten Reaktoren eingesetzt. Ein wichtiges Entscheidungskriterium zur Klassifizierung der Reaktoren ist die Betriebsfahrweise, sodass Weiß et al. [6] 1987 chemische Reaktoren und Phasenreaktionen hinsichtlich dieser klassifiziert hat. Die diskontinuierliche Betriebsfahrweise hat beispielsweise neben niedrigen Investitionskosten einen höheren Personalbedarf, höhere Lohnkosten, ist für schwer förderbare Medien (z.B. mit hoher Viskosität) vorteilhaft und weist ein hohes Risiko von Qualitätsschwankungen auf. Die kontinuierliche Betriebsfahrweise hingegen hat hohe Investitionskosten und niedrigere Lohnkosten, kann im Vergleich zur diskontinuierlichen und halbdiskontinuierlichen Betriebsfahrweise stark exotherme Reaktionen gut kontrollieren und zeigt weniger Qualitätsschwankungen, ist aber nur bei schnellen nicht zu viskosen Reaktionsgemischen vorteilhaft einsetzbar [6, 7].

Neben der Vermischung der Phasen spielt auch die Reaktionskinetik eine besondere Rolle. Gerade bei Gas-Flüssig-Reaktionen sind dabei eine große Austauschfläche, die Wärme- und Stofftransporteigenschaften sowie die Verweilzeit der unterschiedlichen Phasen im Reaktor von großer Bedeutung. Sowohl die Blasensäule, der Rührkessel, die Rieselkolonne, als auch der Strahldüsenreaktor weisen bei der Dispersion von Gas in Flüssigkeit Blasendurchmesser von

100 - 1000  $\mu\text{m}$  auf, eine Gegenstromkolonne und ein Rohrreaktor hingegen Blasendurchmesser von bis zu 3000  $\mu\text{m}$ . Die daraus resultierende spezifische Austauschfläche beträgt in etwa 100 – 1500  $\text{m}^2/\text{m}^3$  bei einem Rührkessel, bei einer Blasensäule vergleichsweise nur 100 – 400  $\text{m}^2/\text{m}^3$  [6, 8, 9]. Der Rohrreaktor hingegen weist bei viel geringeren Blasendurchmessern größere spezifische Austauschflächen auf [6]. Ebenso kann durch die Verkleinerung des Maßstabs des Reaktors die spezifische Austauschfläche weiter vergrößert werden. So zeigt Yue et al. [9] 2011 eine Vergrößerung der spezifischen Austauschfläche in einem Gas-Flüssig-Mikroreaktor bis zu 9000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ .

## **2.2 Mikroreaktionstechnik – Stand der Technik**

Unter Mikroreaktionstechnik wird die Durchführung chemischer Reaktionen in sogenannten Mikroreaktoren bzw. Mikrostrukturen verstanden [1]. Die Größenordnung der Durchmesser der Reaktoren liegt zwischen 100 nm und 1 mm, wobei sich die Abmessung dabei nicht auf den gesamten Reaktor beziehen, sondern auf die in den Reaktoren enthaltenen Mikrostrukturen. Bereits Anfang der 90iger Jahre begann die Forschung im Bereich der Mikroreaktionstechnik und nahm im Laufe der Jahre an Bedeutung zu. Auch die daraus resultierende Anwendung in der Chemie und der chemischen Verfahrenstechnik nahm in den letzten Jahren stetig zu, sodass eine Vielzahl von mikroverfahrenstechnischen Anwendungsbeispielen in der Fachliteratur zu finden sind. Gegenüber normal dimensionierten Reaktoren weist der Mikroreaktor feinere Strukturen auf, wodurch Mischvorgänge verbessert und bessere Stoffübergänge erreicht werden. Das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis ist deutlich größer, sodass spezifische Austauschflächen von bis zu 50.000  $\text{m}^2/\text{m}^3$  möglich sind. Die Austauschflächen belaufen sich dabei auf fast das 100-fache mehr als bei klassischen Reaktoren. Die daraus resultierende Wärmeübertragungsfläche ist durch die kleinen Abmessungen des Reaktors im Vergleich zum vorliegenden Fluid verhältnismäßig groß, sodass eine gute Wärmezu- und Abfuhr gewährleistet werden kann. Auftretende Exothermien und Endothermien während einer Reaktion können besser kontrolliert, eine isotherme Reaktionsführung des Prozesses gewährleistet und Hot Spots unterdrückt werden. Die daraus folgende Ausbeute- und Selektivitätssteigerung ist für einen industriellen Prozess von großer Bedeutung. Bei toxischen, kanzerogenen, korrosiven oder auch hoch reaktiven Reaktionen wird die Edukt- und Produktmenge aufgrund des sehr kleinen Reaktor Hold-Up Volumens

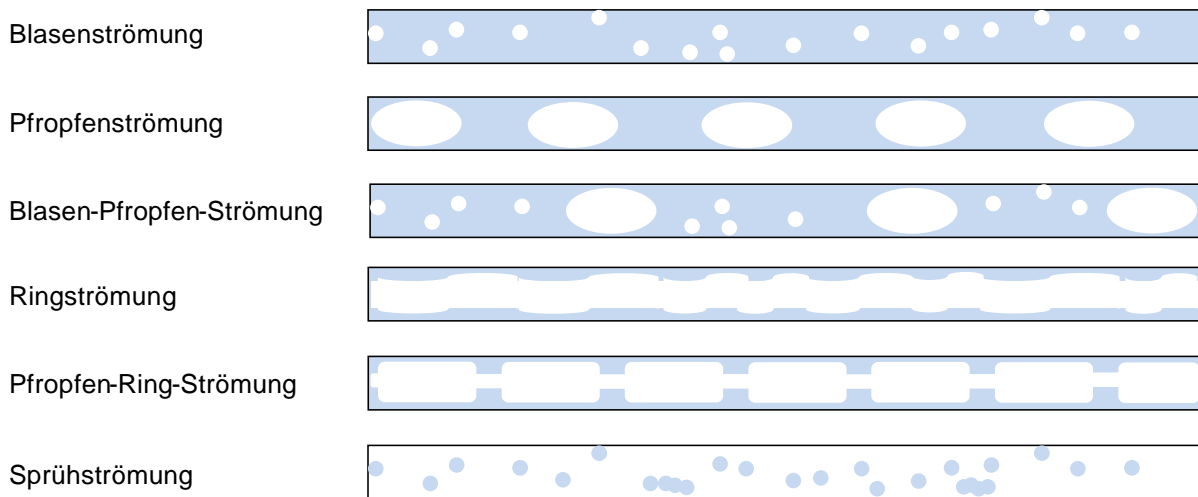
gering gehalten, was zu einer verringerten Kontaminationsgefahr führt. Auch dies ist ein wichtiger ökonomischer Faktor, der für die Produktion chemischer Prozesse von hohem Wert ist. Durch die kleinen Dimensionen ist ein modularer Aufbau einfacher umsetzbar und durch schnelles Demontieren, Säubern und Umbauen ist ein Mikroreaktor flexibler einsetzbar als traditionelle Reaktoren. Die Umsetzung von Mehrphasensystemen, insbesondere katalytische Reaktionen, auf die in Kapitel 2.3 detaillierter eingegangen wird, ist durch die bereits erwähnten großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisse stark begünstigt. Nachteile kleiner Abmessungen sind jedoch, dass die Mikroreaktoren im Vergleich zu gewöhnlich dimensionierten Laboranlagen relativ empfindlich sind, die Kanäle schneller verblocken können und ein Scale-Up nicht ohne weiteres möglich ist [1–5].

Als Beispiele für Mikroreaktoren sind in der Fachliteratur neben klein-dimensionierten Strömungsrohren, Mikromischer, Mikroabsorber, Mikroextraktoren sowie Mikro-Festbett-Reaktoren, Mikroblasensäulen und Mikrofallfilmreaktoren genannt. Durch die immer größeren Nachfragen nach Systemen aus der Mikroreaktionstechnik, insbesondere im Labormaßstab und in der Forschung, sind seit mehreren Jahren eine Vielzahl von Arbeitsgruppen an Firmen, Universitäten und Forschungsinstitute entstanden, die sich mit der Mikroreaktionstechnik und insbesondere mit den einzelnen Komponenten und zielgerichteten Prozessen beschäftigen. Durch den aktuellen Stand der Fertigungstechniken können Mikroreaktoren aus Metall, Glas, Kunststoff oder auch Keramik hergestellt werden. Kleinste Strukturen und Kanäle können realisiert werden, sodass der Entwicklung kaum Grenzen gesetzt sind. So zeigen beispielsweise Untersuchungen vom Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM), dass mit Hilfe eines Mikromischers bei radikalischer Lösungspolymerisation von Acylaten eine deutliche Verbesserung des Prozesses erzielt werden kann [10]. Das Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie zeigte auf der Achema 2018 in Frankfurt am Main eine neue Generation zur kontinuierlichen Messung von Reaktionskalorimetrien, ein schnelles Verfahren für das Screening von thermokinetischen Kenngrößen, insbesondere der Erfassung von Wärmeströmen [11]. Ebenso kann durch das Parallelschalten von Mischern ein Scale-Up des Prozesses in den Industriemaßstab verwirklicht werden. Dies wird beispielsweise durch einen Monolith-Reaktor umgesetzt, der heutzutage bereits für die BTL Synthese erfolgreich eingesetzt wird [12]. Aber auch in der Produktion einer Feinchemikalie bei einem Großkonzern kann durch Einsatz von selbst konstruierten

Minimischern ein effizienter Ersatz für den konventionellen Rührkessel geschaffen werden [13, 14]. In Bezug auf Gas-Flüssig-Fest-Reaktionen stellen Mikro-Festbett-Reaktoren eine gute Alternative zu herkömmlichen Reaktoren dar. Mit Hilfe einer Aufschüttung von Katalysatorpulver fungieren sie wie eine gepackte Säule und profitieren von großen inneren Grenzflächen, sodass Umsatzsteigerungen bei Hydrierungsreaktionen und Fluorierungen gezeigt werden konnten [15]. Aber auch für ein Screening von Katalysatoren sind Mikroreaktoren von Vorteil, da hier mit minimalem Materialeinsatz in kürzester Zeit Untersuchungen durchgeführt werden können [16, 17]. Der Mikrofallfilmreaktor und die Mikroblasensäule werden beispielsweise eher bei Gas-Flüssig-Reaktionen verwendet. Durch die noch dünneren Flüssigkeitsfilme als bei konventionellen Reaktoren entstehen spezifische Phasengrenzflächen von bis zu  $20000 \text{ m}^2/\text{m}^3$  und das Strömungsbild ist mit Monolith-Systemen nahezu vergleichbar. Studien zeigten zudem, dass die Laborblasensäule ein Vielfaches mehr an Zeit zur Umsetzung der gleichen Reaktion benötigt. Häufiger Einsatz dieser beiden Reaktoren ist die direkt Fluorierung [16, 18–20].

In der Mikroreaktionstechnik werden oftmals klein-dimensionierte Strömungsrohre als Reaktoren verwendet. Je nach Druck und Geometrie entstehen beim Zusammenführen von zwei nicht mischbaren Fluiden unterschiedliche Strömungsregime, wobei diese in homogene und heterogene Strömungsregime unterschieden werden. Folgend wird bzgl. der Regime nur auf das Mischen von Gasen mit Flüssigkeiten eingegangen, da dies den Hauptbestandteil der Arbeit darstellt. Homogene Strömungsregime sind durch kleine Gaslehrrohr-geschwindigkeiten und ungeformte Blasen in Form und Größe geprägt, sodass ein Blasenabriss und Koaleszenz unwahrscheinlich sind. Heterogene Strömungsregime weisen eine hohe Gaslehrrohrgeschwindigkeit auf und aufgrund turbulenter Blasenverteilungen muss mit Blasenabriss und Koaleszenz gerechnet werden [21]. Hessel et al. [3] unterscheidet prinzipiell in vier Strömungsregime: Blasenströmung, Pfropfenströmung, Ringströmung und Pfropfen-Ring-Strömung. Klemm et al. [5] hingegen stellt drei Strömungsregime bei Gas-Flüssig-Reaktionen im Mikrokanälen vor: Blasenströmung, Pfropfenströmung und Ringströmung. Aubin et al. [22] stellt 2011 auf der ECCE (European Congress of Chemical Engineering) in Berlin sieben verschiedene Strömungsregime vor: Blasenströmung, Pfropfenströmung, Blasen-Pfropfen-Strömung, Pfropfen-Ring-Strömung, Wellen-Ring-Strömung, Ringströmung

und Sprühströmung. Abbildung 1 zeigt die schematische Darstellung einiger dieser Strömungsregime.



**Abbildung 1: Schematische Darstellung verschiedener Strömungsregime in Strömungsrohren**

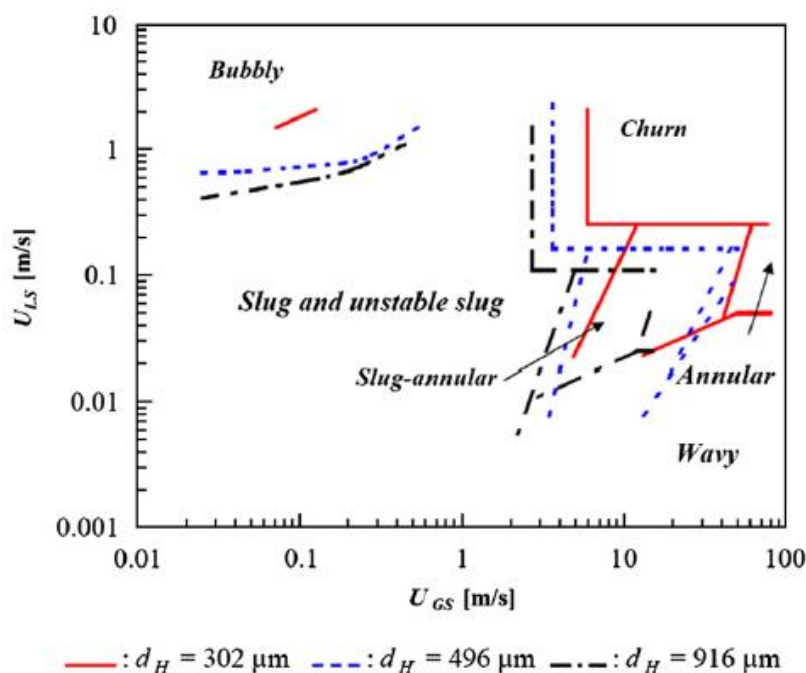
Die Blasenströmung (bubble-flow) beschreibt einen Zustand, in dem das Gas in der flüssigen Phase dispers vorliegt und Gasblasen bildet. Diese Gasblasen sind nahezu kugelförmig und besitzen einen kleineren Durchmesser als der Kanal aufweist. Mit ansteigendem Verhältnis der Gas-zu-Flüssigkeitsrate kommt es zur Pfropfenströmung. Bei der Pfropfenströmung (slug-flow/taylor-flow) liegt das Gas in der flüssigen Phase dispers vor und bildet Gasblasen, die einen Equivalentdurchmesser aufweisen, der größer als der Kanaldurchmesser ist. Die Blasen-Pfropfen-Strömung (bubble-slug-flow) steht für einen Mischzustand aus den beiden zuvor beschriebenen Zuständen. Hier sind sowohl kleinere als auch größere Gasblasen in der flüssigen Phase dispergiert. Steigt das Verhältnis von Gas-zu-Flüssigkeitsfluss weiter an, so wird der Strömungszustand als Ringströmung (annular-flow) bezeichnet. Die Gasphase bildet dabei eine kontinuierliche Kernphasenströmung und wird von einer dünnen Filmschicht der Flüssigkeit umhüllt. Zwischenstufe der Pfropfenströmung und Ringströmung stellt die Pfropfen-Ring-Strömung (slug-annular-flow) dar. Ist die flüssige Phase fein dispergiert in der Gasphase, so wird dieses Regime als Sprühströmung bezeichnet [3, 5, 22–24].

Das Verhältnis zwischen der Flüssigkeits- und Gasgeschwindigkeit hat somit einen besonderen Einfluss auf die einzelnen Strömungsregime. Zusammenfassend entstehen also bei niedrigeren Gasgeschwindigkeiten Blasen- und Pfropfenströmungen, durch Erhöhung der Gasgeschwindigkeit wird eine



Ringströmung erreicht. Neben den Fluidgeschwindigkeiten haben ebenfalls die Kanalbreite und -benetzbarkeit einen Einfluss auf die Strömungszustände. Bei kleinen Kanalbreiten treten eher die Ring- und Propfenströmungen, bei Kanalbreiten von 50 bis 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser nur die Pfropfenströmung auf. Ist die Kanalwand benetzt, verursachen niedrige Gasgeschwindigkeiten eher Pfropfen- und Blasenströmung. Neben der Fluidgeschwindigkeiten und Kanal-Geometrie wird das Strömungsregime auch durch die Fluideigenschaften wie die Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung der flüssigen Phase beeinflusst. Durch eine abnehmende Oberflächenkraft bei niedrigen Geschwindigkeiten kann der Übergang zwischen Propfen- und Blasenströmung beispielsweise stark beeinflusst werden. Die Entstehung der einzelnen Strömungsregime ist somit von Reaktion zu Reaktion unterschiedlich und kann nicht beliebig übertragen werden [1, 3, 22, 25–27].

Um Strömungsregime bei unterschiedlichen Einflussfaktoren darstellen und vergleichen zu können, werden sogenannte Strömungsbilder erstellt. In einem Strömungsbild ist die Geschwindigkeit der flüssigen Phase in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit aufgetragen und die jeweiligen Strömungsregime eingezeichnet. Abbildung 2 zeigt ein Strömungsbild eines Luft-Wasser Gemisches in drei unterschiedlichen Rohren, deren Kanalbreite und Geometrie variiert wurde [28].



**Abbildung 2: Strömungsbild eines Stickstoff-Wasser Gemisches in runden Kanälen mit unterschiedlichen Durchmessern [28]**

Aus diesem Strömungsbild ist erkennbar, bei welchen Einstellungen die einzelnen Strömungsregime in einem Stickstoff-Wasser System entstehen sowie welchen Einfluss eine Veränderung der Kanalgeometrie auf die einzelnen Strömungsregime hat. Um bei Gas-Flüssig-Reaktionen den Stoff- und Wärmetransport so effektiv wie möglich zu gestalten, muss das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase so groß wie möglich sein. Dies wird durch die Änderung der Blasenformen und -größen beeinflusst. Wird die Austauschfläche vergrößert, so verbessert sich der Stoff- und Wärmetransport. Für eine optimale Durchmischung und verbesserte Stofftransportübertragung ergibt sich an Hand der Literatur die Pfropfenströmung als vorteilhaft [24, 29–32].

### 2.3 Gas-Flüssig-Reaktionen

Die Umsetzung einer Gaskomponente mit einer flüssigen Phase bzw. mit einem in der flüssigen Phase gelösten Stoff wird als Gas-Flüssig-Reaktion bezeichnet. Erfolgt ein physikalisches Lösen der Gasphase in der flüssigen Phase, so liegt eine Physisorption vor, kommt es dabei zur Reaktion, so wird von Chemisorption bzw. Absorption gesprochen. Um die Aktivierungsenergie der chemischen Reaktion zu senken und somit die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, werden bei den meisten Gas-Flüssig-Reaktionen Katalysatoren verwendet, wobei zwischen heterogen- und homogen-katalysierten Reaktionen unterschieden wird. Ist der Katalysator vollständig in der flüssigen Phase gelöst und es liegt ein Gemisch aus zwei Phasen vor, wird von einer homogen-katalysierten Reaktion gesprochen. Liegt der Katalysator als dritte Phase neben der flüssigen- und gasförmigen Phase vor, wird dies als heterogen-katalysierte Reaktion bezeichnet. Die homogen-katalysierte Gas-Flüssig-Reaktion, auf die im Rahmen dieser Arbeit eingegangen wird, kann in folgende Teilschritte gegliedert werden [1, 6, 33]:

- Transport des Eduktes in der Gasphase aus dem Kernbereich an die Phasengrenzfläche
- Lösen der Komponenten und Transport in die Reaktionszone in der flüssigen Phase
- Stoffübergang/Chemische Reaktion
- Abtransport der einzelnen Produkte aus der Reaktionszone der flüssigen Phase

Bei Gas-Flüssig-Reaktionen ist die chemische Reaktion in den meisten Fällen mit Stofftransportvorgängen verbunden. Bevor die gasförmige Komponente mit der flüssigen Phase reagieren kann, muss diese zunächst an die Phasengrenzfläche gelangen. Wenn sie dort nicht bereits vollständig abreagiert ist, muss sie weiter in das Flüssigkeitsinnere gelangen, sodass ein Stofftransport in beiden Phasen betrachtet werden muss. Das Verhältnis der Stoffübergangsgeschwindigkeit verglichen mit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei maßgebend für die Einstellung des Phasengleichgewichts. Bei langsamen Reaktionen kann die Reaktion nur von der chemischen Kinetik oder nur vom Stofftransport abhängig sein. Bei einer schnellen Reaktion tragen sowohl die Kinetik als auch der Stofftransport zur Geschwindigkeit bei, wobei durch verbesserten Stofftransport jedoch die Kinetik beschleunigt wird. Bei Momentan-Reaktionen hängt die Geschwindigkeit vom Stofftransport und von der Konzentration der flüssigen Komponente ab, nicht von der chemischen Kinetik. Auch hier kann der Stofftransport durch die Kinetik beschleunigt werden [34, 35].

Die Reaktionskinetik ist somit ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der eine Reaktion abläuft. Sie wird über die extensive Reaktionsgeschwindigkeit  $R$  beschrieben. Diese ist gleich der zeitlichen Ableitung der Reaktionslaufzahl  $\xi$ .

$$R = \frac{d\xi}{dt} \quad 2-1$$

In der Praxis wird jedoch nicht die extensive Größe verwendet, sondern die auf das Reaktionsvolumen  $V$  bezogene intensive Größe  $r$ , auch Äquivalent-Reaktionsgeschwindigkeit genannt.

$$r \equiv \frac{R}{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad 2-2$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ist abhängig von der Temperatur und der Konzentration der Reaktanten und kann über verschiedene Modelle beschrieben werden. Ein Model zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit ist der Potenzansatz, der wie folgt definiert ist:

$$r = k \prod_i c_i^{m_i}. \quad 2-3$$

$k$  beschreibt dabei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,  $c_i$  die Konzentration der Reaktanden und  $m_i$  die partielle Reaktionsordnung bezüglich der Komponente  $i$ . Die Summe aus  $m_i$  ergibt die allgemeine Reaktionsordnung  $m$  der Reaktion. Bleibt das Reaktionsvolumen konstant, so kann diese Definition der Reaktionsgeschwindigkeit angenommen werden. Für technische Reaktionen kann heutzutage die Reaktionsgeschwindigkeit nicht über Theorien direkt berechnet werden. Dies ist nur indirekt über Messungen wie beispielsweise der Messung der molaren Konzentration  $c_i$  in Abhängigkeit von der Zeit möglich. Die dabei errechnete stoffbezogene Reaktionsgeschwindigkeit  $r_i$  für eine volumenbeständige Reaktion wird somit wie folgt definiert.

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dc_i}{dt} \quad 2-4$$

Bezieht sich die stoffbezogene Reaktionsgeschwindigkeit auf den Verbrauch des Eduktes, so wird diese negativ, in Bezug auf das gebildete Produkt positiv. Durch Beschreibung der stoffbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu dem stöchiometrischen Faktor  $\nu_i$  entsteht die Äquivalent-Reaktionsgeschwindigkeit  $r$ .

$$\nu_i r = \frac{dc_i}{dt} \quad 2-5$$

Anders als in einem Rührkessel verändert sich in einem idealen Strömungsrohr die Zusammensetzung der Reaktanden über das Volumenelement des Reaktors und nicht über die Zeit, sodass sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit verändert. Für homogene Reaktionen kann somit folgender Ausdruck in einem idealen Strömungsrohr angenommen werden.

$$r_i = \frac{dn_i}{dV_R} = \frac{dn_i}{Adz} \quad 2-6$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit kann mittels verschiedener Modellansätze berechnet werden, in den meisten Fällen ist die Temperaturabhängigkeit jedoch durch den Ansatz von Arrhenius beschreibbar.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad 2-7$$

$k$  beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  steht für die Temperatur, bei der die Reaktion gefahren wird.  $k_0$  beschreibt den Stoßfaktor und  $E_A$  die Aktivierungsenergie, die von Reaktion zu Reaktion unterschiedlich sind [7, 27, 34–37].

Um die Zusammenwirkung der Transportlimitierungen und der chemischen Reaktion zu verstehen, können im Bereich der homogen-katalysierten Reaktionen verschiedene Modellansätze betrachtet werden. Unter der Annahme, dass eine fluide Phase vollständig durchmischt vorliegt, existiert im Kern der Phase kein Konzentrationsgradient. Treffen zwei solcher Phasen aufeinander, so entsteht ein Konzentrationsgradient an der Phasengrenzfläche. Aufgrund dieser Konzentrationsgradienten kommt es zu einem Stoffaustausch mit definierter Geschwindigkeit. Ein hinreichend genauer Ansatz zur mathematischen Beschreibung dieser Vorgänge erfolgt mit Hilfe der Zwei-Film-Theorie von Lewis und Whitman. Eine schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufes ist in Abbildung 3 gezeigt.

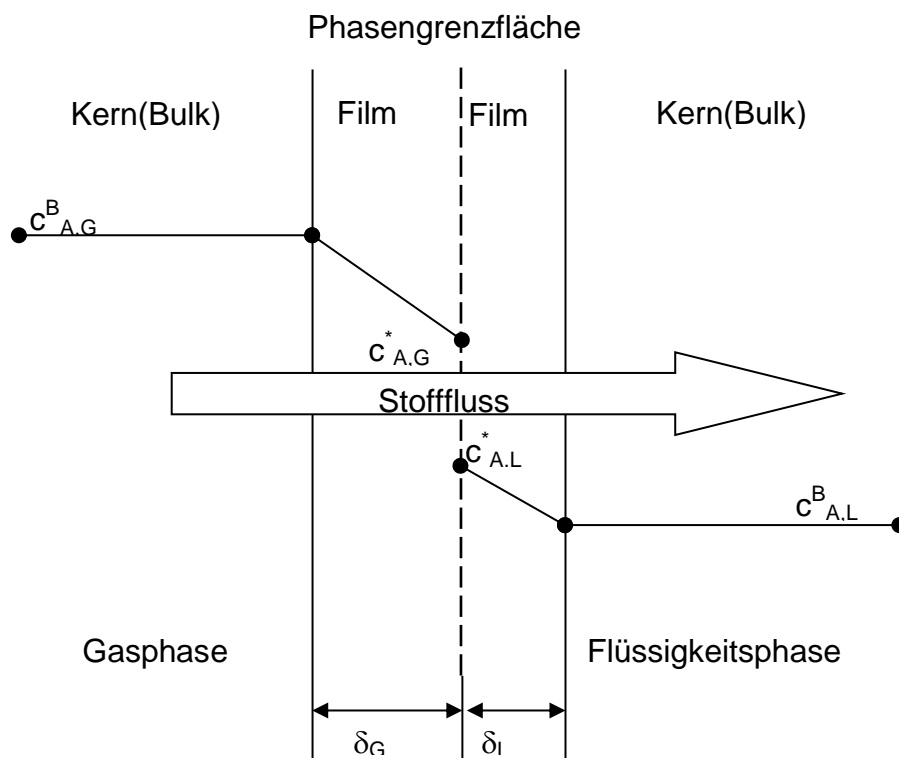


Abbildung 3: Zwei-Film-Theorie von Lewis und Whitman

Unter der Annahme, dass sich an der Phasengrenzfläche ein stationärer, ruhender Film mit definierter Dicke  $\delta$  bildet, die Kernphase des Fluides ideal durchmischt vorliegt und somit ein Konzentrationsgefälle entsteht, kann der Stofftransport eindimensional und ausschließlich durch molekulare Diffusion betrachtet werden. Grundlage hierfür bilden die Fick'schen Gesetze, die in Gleichung 2-8 und 2-9 dargestellt sind.

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad 2-8$$

Das erste Fick'sche Gesetz beschreibt den Diffusionsfluss  $J_A$  entlang eines Konzentrationsgefälles.  $D_{AB}$  stellt den Diffusionskoeffizienten dar,  $\frac{\partial c_A}{\partial z}$  den differentiellen Konzentrationsverlauf  $c_A$  über eine bestimmte differentielle Weglänge  $z$ .

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \quad 2-9$$

Das zweite Fick'sche Gesetz beschreibt die zeitliche Änderung der Konzentration  $c_A$  für eine bestimmte Strecke  $z$ , wobei auch hier die Konzentration  $c_A$  abhängig von dem Diffusionskoeffizienten und der Wegstrecke  $z$  ist, welche die Schichtdicke der unterschiedlichen Strömungsschichten darstellt. Durch Bilanzierung der zeitlichen Änderung des Stoffmengenstroms und den Randbedingungen, dass die Konzentration an der Phasengrenzfläche  $c_{A,G}^*$  bzw.  $c_{A,L}^*$  und in der Kernphase  $c_{A,G}^B$  bzw.  $c_{A,L}^B$  vorliegen, und mit der Annahme, dass keine Konvektion vorhanden ist, können folgende Stoffflüsse aufgestellt werden.

Der Stofffluss eines Stoffes, der aus der Gasphase zur Phasengrenzfläche transportiert wird, ist wie folgt beschrieben:

$$N_{A,G}^* = \frac{D_{AB}}{\delta_G} (c_{A,G}^B - c_{A,G}^*) \quad 2-10$$

Der dort ankommende Stoff wird in der flüssigen Phase weiter von der Phasengrenzfläche in den Kern der Phase transportiert und kann mit folgendem Stofffluss beschrieben werden:

$$N_{A,L}^* = \frac{D_{AB}}{\delta_L} (c_{A,L}^* - c_{A,L}^B) \quad 2-11$$

Die Konzentration des Gases an der Phasengrenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit kann mit Hilfe des idealen Gasgesetzes, dem Henry-Gesetz beschrieben werden:

$$p_{i,G}^* = He_i c_{i,L}^* \quad 2-12$$

Der Diffusionskoeffizient, der die Fähigkeit eines Stoffes sich durch einen anderen hindurch zu bewegen, beschreibt, hängt von der Konzentration, dem Druck, der Temperatur, und den vorliegenden Stoffen ab und ist experimentell nicht ganz einfach bestimmbar. Diffusionskoeffizienten gasförmiger Stoffe liegen im Wertebereich zwischen  $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ , flüssiger Stoffe im Wertebereich zwischen  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ . Wird der Diffusionskoeffizient durch die Dicke der Konzentrationsgrenzschicht geteilt, so ergibt sich der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$ . Dieser beschreibt welche Stoffmenge pro  $\text{m}^2$  Fläche und 1 s Zeit bei einer Konzentrationsdifferenz von  $1 \text{ mol/m}^3$  in der jeweiligen Phase übertragen wird:

$$\beta = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad 2-13$$

Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes, den Stoffübergangskoeffizienten und den Stoffflüssen kann folglich der Stoffmengenstrom für den gesamten Transport aufgestellt werden:

$$\dot{n}_A = A \left[ \frac{1}{\beta_{A,L}} + \frac{RT}{He_A \beta_{A,G}} \right]^{-1} \left( \frac{p_{A,G}}{He_A} - c_{A,L} \right) \quad 2-14$$

Der Stoffübergangskoeffizient hängt von den Eigenschaften der jeweiligen Stoffe und der Strömung an der Phasengrenzfläche ab. Da die Konzentration an der Phasengrenzfläche experimentell nicht zugänglich ist, ist der Stoffdurchgangskoeffizient  $k_L$ , der den Gasstrom vom Kern der Gasphase in den Kern der Flüssigkeit beschreibt, hilfreich. Dieser ist als Proportionalitätsfaktor zu sehen und kann als reziproker Wert für den ihm entgegen wirkenden Widerstand aufgefasst werden. Der Stoffdurchgang setzt sich additiv aus den

Einzelwiderständen für den gasseitigen und flüssigkeitsseitigen Stoffübergang zusammen:

$$\frac{1}{k_L} = \frac{1}{\beta_{A,L}} \frac{1}{He_A \beta_{A,G}} \quad 2-15$$

Durch Vernachlässigung des gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten entspricht der Stoffdurchgangskoeffizient gleich dem Stoffübergangskoeffizienten in der Flüssigkeitsphase. Der Stoffübergang zwischen den Phasen in mehrphasigen Strömungen wird nicht allein über den Stoffdurchgangskoeffizienten  $k_L$  beschrieben, sondern zusätzlich durch die spezifische Phasengrenzfläche  $a$  und ist auf die flüssige Phase bezogen. Die Kombination von Stoffdurchgangskoeffizient und spezifischer Phasengrenzfläche wird volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient  $k_L a$ -Wert bezeichnet. Der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient ist somit ein Maß für den Stofftransport eines Gases aus der Gasphase in die Flüssigkeitsphase und ist abhängig von der Reaktorgeometrie und den eingestellten Betriebsparametern. Eine Viskositätserhöhung führt beispielsweise zu einer Verminderung des  $k_L a$ -Wertes.

$$k_L a = k_L a_G = k_L \frac{A_A}{V_R} \quad 2-16$$

Neben der Zwei-Film-Theorie beschreiben die Penetrations-Theorie, die Oberflächenerneuerungs-Theorie und die Grenzschicht-Theorie ebenfalls mathematische Modelle des Stofftransportes [5, 6, 33, 38].

Wie bereits erwähnt, wird eine Reaktion durch die chemische Kinetik oder aber den Stofftransport limitiert. Die Hatta-Zahl  $Ha$ , eine dimensionslose Kennzahl, stellt das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit ohne Stofftransporthemmung und der reinen Stofftransportgeschwindigkeit dar.

$$Ha = \delta_L \sqrt{\frac{k}{D_{AB}}} \quad 2-17$$

Mit zunehmender Hatta-Zahl läuft die chemische Reaktion im Vergleich zum Stofftransport mit erhöhter Geschwindigkeit ab, mit Verkleinerung der Hatta-Zahl ist die Reaktion stofftransportlimitiert. Durch Betrachtung der Zwei-Film-Theorie kann die Hatta-Zahl wie folgt beschrieben werden:



$$Ha = \sqrt{\frac{kD_{AB}}{k_L^2}} \quad 2-18$$

Durch einführen der Hatta-Zahl in das Fick'sche Gesetz, kann der Diffusionsfluss wie folgt beschrieben werden:

$$J_A = -D_{AB} \left( \frac{\partial c_A}{\partial z} \right)_{x=0} = k_L \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \left( c_{A,L}^* - \frac{c_{A,L}^B}{\cosh(Ha)} \right) \quad 2-19$$

Wenn der Stoffmengenstrom maximal wird, wird die Konzentration im Kern der Flüssigkeitsphase minimal, sodass die Gleichung vereinfacht werden kann.

$$J_A = k_L \frac{Ha}{\tanh(Ha)} c_{A,L}^* \quad 2-20$$

Für den Fall der reinen physikalischen Absorption ohne chemische Reaktion wird der Stoffmengenstrom zu:

$$J_{A,phys} = k_L c_{A,L}^* \quad 2-21$$

Durch die Einführung eines Verstärkungsfaktors E, der wie folgt definiert ist, kann nun der Stoffübergang bei gleichzeitiger chemischer Reaktion betrachtet werden. Es wird deutlich, dass dieser nur von der Hatta-Zahl abhängig ist.

$$E = \frac{J_{A,chem}}{J_{A,phys}} = \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \geq 1 \quad 2-22$$

Für Gas-Flüssig-Reaktionen und einem geeigneten Reaktor kann also die Hatta-Zahl als entscheidendes Kriterium verwendet werden. Langsame Reaktionen, bei denen die Reaktion fast ausschließlich im Kern der Flüssigkeit stattfindet, haben eine kleine Reaktionsgeschwindigkeit und werden mit einer Hatta-Zahl  $Ha < 0,3$  beschrieben. Hier muss bei der Reaktorauswahl auf ein großes Flüssigkeitsvolumen geachtet werden, wie beispielsweise bei einer Blasensäule. Nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu, so wird aus einer langsamen Reaktion eine mittelschnelle Reaktion, bei der das Gas bereits in der Phasengrenzfläche der Flüssigkeitsphase anfängt abzureagieren und im Kern weiter reagiert. Der Konzentrationsgradient an der Phasengrenzfläche wird größer, sodass der

Stofftransport erhöht wird. Die Hatta-Zahl liegt zwischen  $0,3 < Ha < 2$ . Für die Reaktorauswahl sind große Austauschflächen sowie große Volumen-Hold-Ups wichtig. Bei weiterer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wird die Reaktion sehr schnell. Die Hatta-Zahl nimmt einen Wert  $Ha > 2$  an. Die Reaktion läuft vollständig in der Phasengrenzfläche ab, sodass das Edukt bei Erreichen des Kerns verbraucht ist. Hier sollte der Reaktor ein kleines Flüssigkeitsvolumen-Hold-Up, aber große Austauschflächen haben. Dies trifft z.B. auf Mikroreaktoren und Monolith-Reaktoren zu.

Neben der chemischen Reaktion spielt auch eine gute Wärmeübertragung bei Gas-Flüssig-Reaktionen eine wichtige Rolle, welche bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten gewährleistet werden kann. Die Trägheitskraft und Schwerkraft bleibt gleich, es erfolgt lediglich ein Einfluss durch die Grenzflächenkraft. Nachteil bei erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten ist hingegen der größere Druckabfall. In Mikroreaktoren kann die Wärmeübertragung durch die Wärmeleitung und den konvektiven Wärmetransport gut beschrieben werden. Neben dem Wärmetransport wird auch die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion von der Temperatur beeinflusst. Ebenfalls wird eine Gas-Flüssig-Reaktion durch den Druck und die Katalysatoraktivität beeinflusst [6, 37–40].

### 3 Portfolio Gas-Flüssig-Reaktionen

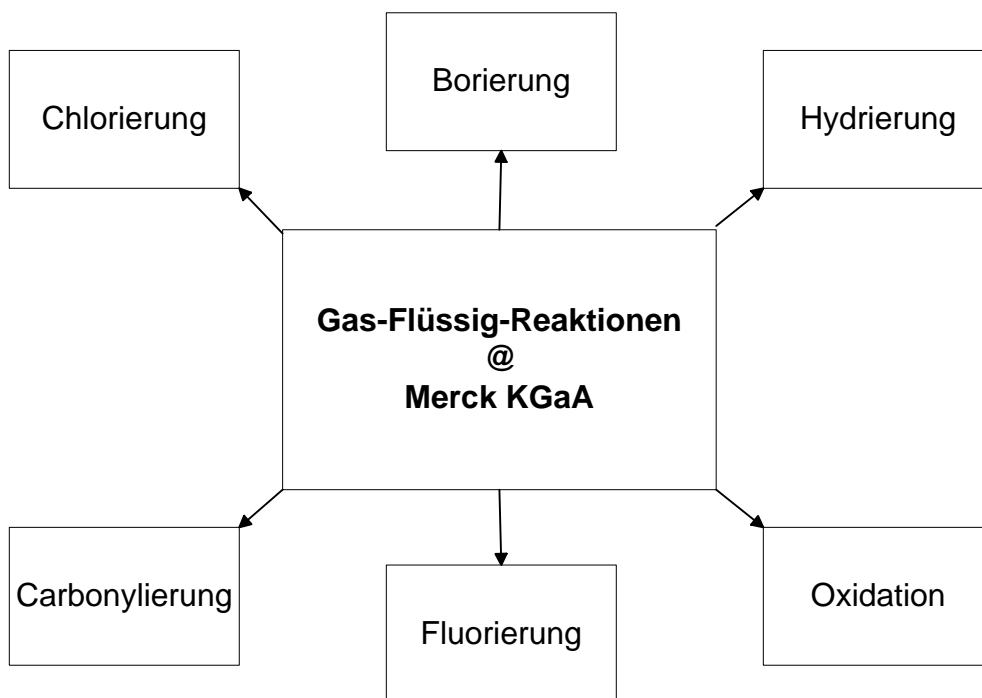
Um eine Mikroreaktionsanlage für Gas-Flüssig-Reaktionen qualitativ testen zu können, bedarf es einer Reaktion, die nach Möglichkeit eine relativ einfache und schnelle Reaktionskinetik aufweist, selektiv ist und aufgrund der Infrastruktur in der Firma Merck KGaA verwirklicht werden kann. Bekannte Reaktionen, die oft eingesetzt und untersucht werden, lassen sich in folgende Reaktionstypen gliedern: Hydrierungen, Fluorierungen und Oxidationen. Weniger eingesetzte Reaktionen sind Chlorierungen, Bromierungen, Carbonylierungen, Carboxylierungen und Sulfonierungen. Tabelle 1 zeigt ein paar Beispiele unterschiedlicher Reaktionstypen und ihre eingesetzten Reaktoren aus der Literatur.

**Tabelle 1: Unterschiedliche Reaktionstypen aus der Literatur**

Reaktions- typ	Edukt	Reaktor	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Quelle
Hydrierung	$\alpha$ -Methylstyrol	Monolithreaktor	46	4,4	[41, 42]
Hydrierung	Pyridin	H-Cube	60-80	30-80	[43]
Hydrierung	O <sub>2</sub>	Mikrokanal	RT	1	[44]
Hydrierung	Azetylen	Mikrokanal	150-210	-	[45]
Hydrierung	Nitrobenzol	Slurry Reaktor	50-80	47,6	[46]
Hydrierung	Quinolin	Rührreaktor	130	4	[47]
Hydrierung	Alkohole	-	20-230	30-100	[48]
Direkt Fluorierung	Toluol	Mikrokanal	RT	-	[49]
Fluorierung	Alkohol	Mikrokanal	-	-	[50]

Reaktions- typ	Edukt	Reaktor	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Quelle
Direkt Fluorierung	Toluol	Fallfilmreaktor	-40 bis -10	-	[4]
Elektro- fluorierung	Trialkylphos- phin	Edelstahl- elektroden	-40 bis -30	-	[51]
Fluorierung	Organische Verbindungen	Fallfilmreaktor, Mikrokanal, Mikroblasen- reaktor	-40 bis -15	-	[52]
Oxidation	Styrol	Rührreaktor	60 - 87	-	[53]
Carbonyl- ierung	Methanol	Halb- kontinuierlicher Rührreaktor	90 - 110	20 - 45	[54]
Carbony- lierung	Nitrobenzol	Mikrokanal	RT	<10	[55]
Bromierung	Toluol	Mikromischer	20-120	1 - 3	[52]
Bromierung	Thiophen	Mikromischer	0-60	1	[52]
Bromierung	Meta-Nitrotoluol	Mikromischer	170-190	1	[52]
Chlorierung	Toluol- Verbindung	Fallfilmreaktor Mikrokanal	130	1	[52]
Chlorierung	Essigsäure	Fallfilmreaktor	115-145	3,5	[52]
Chlorierung	Alkan	Mikromixer	500	0,4	[52]

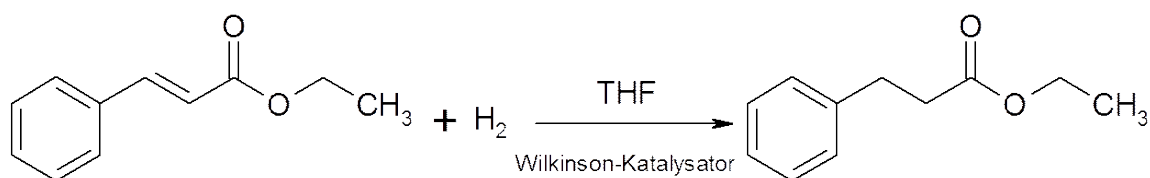
Zum Testen verschiedenster Mikroreaktoren und zum Erstellen der dazugehörigen Strömungsbilder werden die unterschiedlichsten Reaktionen verwendet, eine in der Literatur anerkannte Vergleichsreaktion zur Charakterisierung von Mischgüte, Mikroreaktoren oder auch Stofftransportphänomenen existiert allerdings nicht. Bei der Firma Merck KGaA wird das Thema Gas-Flüssig-Reaktionen im Mikroreaktor hinsichtlich zukunftsorientierter Forschung betrachtet, sodass die für diese Arbeit ausgewählte Reaktion zum einen in die allgemeine Forschung und Entwicklung der Mikroreaktionstechnik, zum anderen auch in das Portfolio der Firma Merck KGaA passen muss. Durch eine interne Mitarbeiterbefragung kristallisieren sich folgende Reaktionstypen als nützlich heraus (Abbildung 4).



**Abbildung 4: Gas-Flüssig-Reaktionen bei der Firma Merck KGaA**

Ebenso wie in der Literatur ist der Einsatz von Hydrierungen, Fluorierungen und Oxidationen in Mikroreaktoren bei den Mitarbeitern von Merck KGaA vorstellbar, aber auch die Umsetzung von Carbonylierungen und Bromierungen in Mikroreaktoren wären denkbar. Der Einsatz von Fluor ist über die Elektrofluorierung oder die direkte Fluorierung möglich, wobei oft ein Fluor-Stickstoff-Gemisch verwendet wird. Fluor hat den Nachteil, dass es bereits in geringen Mengen hochgiftig und ätzend ist. Die

Oxidation erfolgt über die Luftoxidation, eine Sauerstoffreaktion oder aber über die Ozonolyse, die Borierung über Diboran. Sowohl Ozon als auch Diboran sind auch als sehr giftig eingestuft. Der Umgang und die Verwendung dieser hoch giftigen Gase sind sicherheitstechnisch sehr aufwendig und daher für eine Beispielreaktion in einer neuen Anlage ungeeignet. Für eine Beispielreaktion und das Validieren einer neuen Mikroreaktionsanlage kommt somit nur die Sauerstoff- oder Luftreaktion oder aber die Hydrierung als Reaktionstyp in Frage. Im Bereich der Hydrierung verfügt die Firma Merck KGaA über ein fundiertes Wissen, sodass dieser Reaktionstyp als Beispielreaktion viele Vorteile aufweist. Des Weiteren verfügt die Firma Merck KGaA über ein Gebäude, welches speziell für Hydrierungen, sowohl für Hoch- als auch für Niederdruckhydrierungen, ausgelegt ist. In diesem stehen Hochdruckautoklaven zur Verfügung, sodass Experimente in einem diskontinuierlichen Rührkessel mit Begasungsrührer in diesem Labor durchgeführt werden können. Der Aufbau der kontinuierlichen Mikroreaktionsanlage im Labormaßstab kann ebenfalls in diesem Gebäude realisiert werden und somit an die Sicherheitsstandards, insbesondere auch an die vorhandenen Gasleitungen angeschlossen werden. Nachdem deutlich wurde, dass viele merckinterne Prozesse sowohl für die Veröffentlichung der Arbeit, als auch aufgrund von zu langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten und heterogen-katalysierten Reaktionen ungeeignet sind, wurde die homogen-katalysierte Hydrierung von Ethyl-3-Phenyl-2-Propenoate mit einem Wilkinson-Katalysator untersucht. Diese Reaktion ist bei milden Bedingungen schnell genug, um von einem diskontinuierlichen Prozess auf einen kontinuierlichen Prozess übertragen zu werden. Abbildung 5 stellt das allgemeine Reaktionsschema dar.



**Abbildung 5: Homogen-katalysierte Hydrierung von Ethylcinnamat**

Die katalysierte Hydrierungsreaktion von Ethyl-3-Phenyl-2-Propenoate (Zimtsäureethylester, Ethylcinnamat, kurz EC) zu 3-Phenyl-Propionsäure-Ethyl-Ester (Produkt, kurz P) stellt in der Industrie eine Standardreaktion zum Testen verschiedenster, meist heterogener Katalysatoren dar. Sie ist relativ schnell und kann somit im Rahmen dieser Arbeit als Beispielreaktion für eine homogen-katalysierte Hydrierung verwendet werden. Als Katalysator steht der Wilkinson-Katalysator (Chlorotris(triphenylphosphin)rhodium(I), kurz Kat) zur Verfügung, als Lösungsmittel wird Tetrahydrofuran (kurz THF) eingesetzt. Die Reaktionsenthalpie beträgt  $-101,2 \text{ kJ/mol}$ . Die Kinetik der Reaktion mit dem hier eingesetzten homogenen Katalysator ist bislang nicht veröffentlicht worden und muss im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Um die Reaktion und den geschwindigkeitsbestimmten Schritt zu ermitteln, wird diese in mehrere Reaktionsschritte aufgeteilt. Zunächst wird der pulverförmig-vorliegende Katalysator in THF gelöst und anschließend dem Ethylcinnamat beigemischt. Dabei kommt es zu einer Komplexbildung zwischen Katalysator, Lösungsmittel und Edukt, welche im Gleichgewicht steht. Bei Zugabe des Wasserstoffs ist die Reaktion irreversibel und es kommt zur Aufspaltung der Doppelbindung. Dabei setzt sich der Wasserstoff zunächst an das Rhodium-Ion des Katalysators. Während der Aufspaltung der Doppelbindung kommt es zur Umlagerung der Wasserstoff-Atome und es bildet sich eine Zwischenform, bestehend aus Katalysator, Edukt und Lösungsmittel. Abschließend spalten sich der Katalysator und das Lösungsmittel aus dem Komplex ab und es entsteht das Produkt. Es entstehen bei dieser Hydrierung keine Isomere, das Produkt liegt selektiv vor [56, 57]. Nachfolgend ist das Reaktionsschema dargestellt.

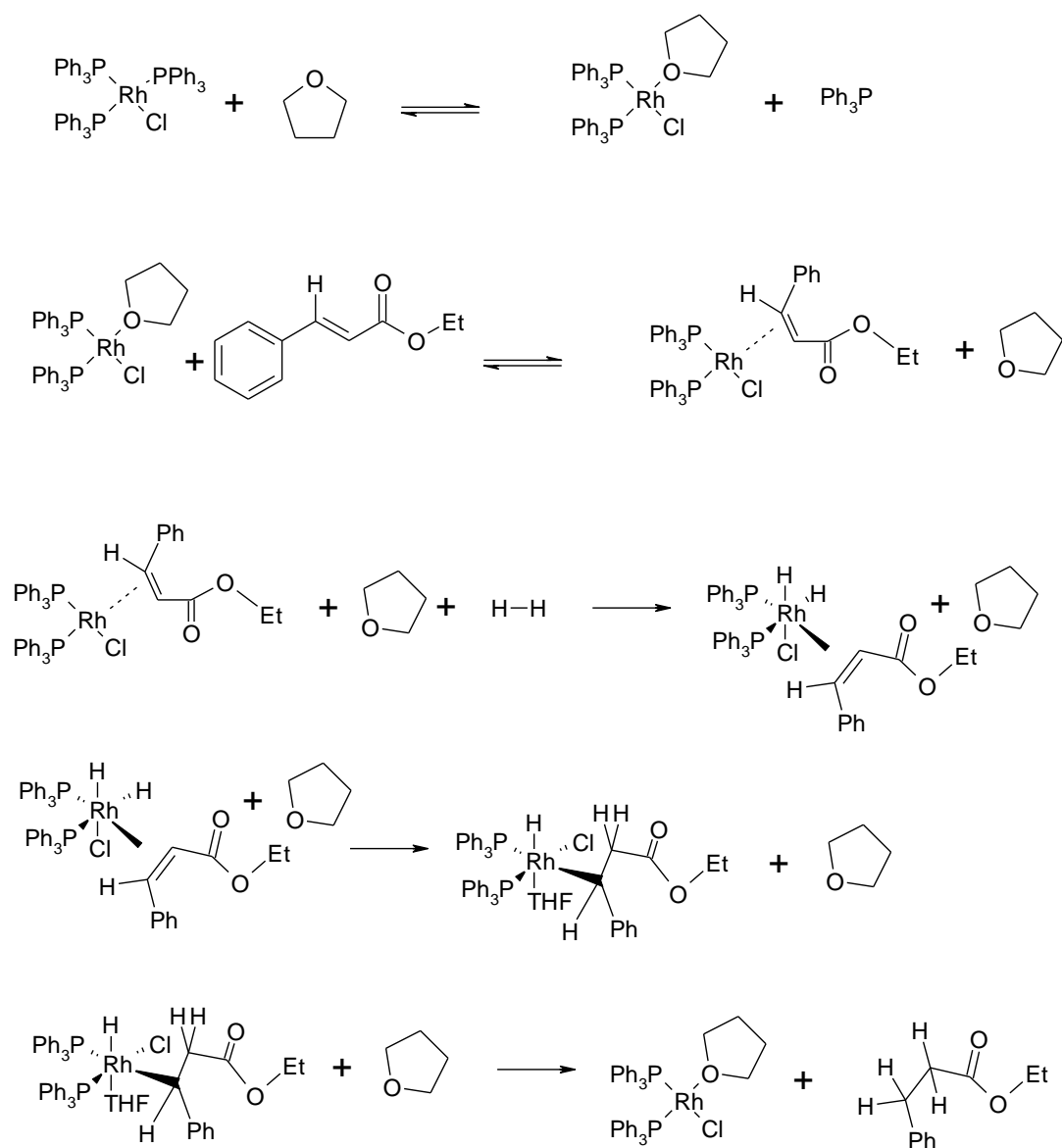


Abbildung 6 Reaktionsschema einer homogen katalysierten Hydrierung von Ethylcinnamat mit einem Wilkinson-Katalysator



## 4 Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden alle verwendeten Materialien und Geräte aufgeführt und der in dieser Arbeit verwendete chemische Reaktor beschrieben. Weiter werden die experimentellen Methoden der Vorbereitung, Durchführung sowie der Analyse der in Kapitel 5 beschriebenen Experimente erläutert.

### 4.1 Chemikalien und verwendete Geräte

In Tabelle 2 sind die verwendeten Chemikalien mit in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen und ihren Herstellern aufgelistet. Die verwendeten Geräte zur Vorbereitung, Analyse und Durchführung der verschiedenen Experimente, ihre Bezeichnungen und Hersteller sowie ihre Verwendung sind in Tabelle 3 aufgeführt.

**Tabelle 2: Bezeichnung und Abkürzung von allen in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien**

Rohstoff	Abkürzung	Hersteller
Ethylcinnamat	EC	Merck Millipore
Tetrahydrofuran	THF	Sigma Aldrich
Wilkinson Katalysator	Kat	abcr GmbH
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	Air Liquide
Stickstoff	N <sub>2</sub>	Air Liquide
Argon	Ar	Air Liquide

**Tabelle 3: Bezeichnung, Hersteller und Verwendung aller Geräte, die zur Vorbereitung, Durchführung und Analyse der verschiedenen Experimente benötigt werden**

Gerät	Hersteller	Verwendung
Analysewaage	Sartorius	Probenvorbereitung
Magnetrührplatte	IKA	Probenvorbereitung
Vakuumpumpe	nicht bekannt	Probenvorbereitung
Hochdruckautoklav	Premex	$k_L a$ -Wert und Reaktionskinetik
PCS7 Software	Siemens	Aufzeichnung aller Betriebsparameter
GC	Keine Angabe	Probenanalyse
Thermostat	Huber	MRT
Pumpe	Wagner	MRT
Wasserbecken	Huber	MRT
Messeinheiten	Wagner	MRT

---

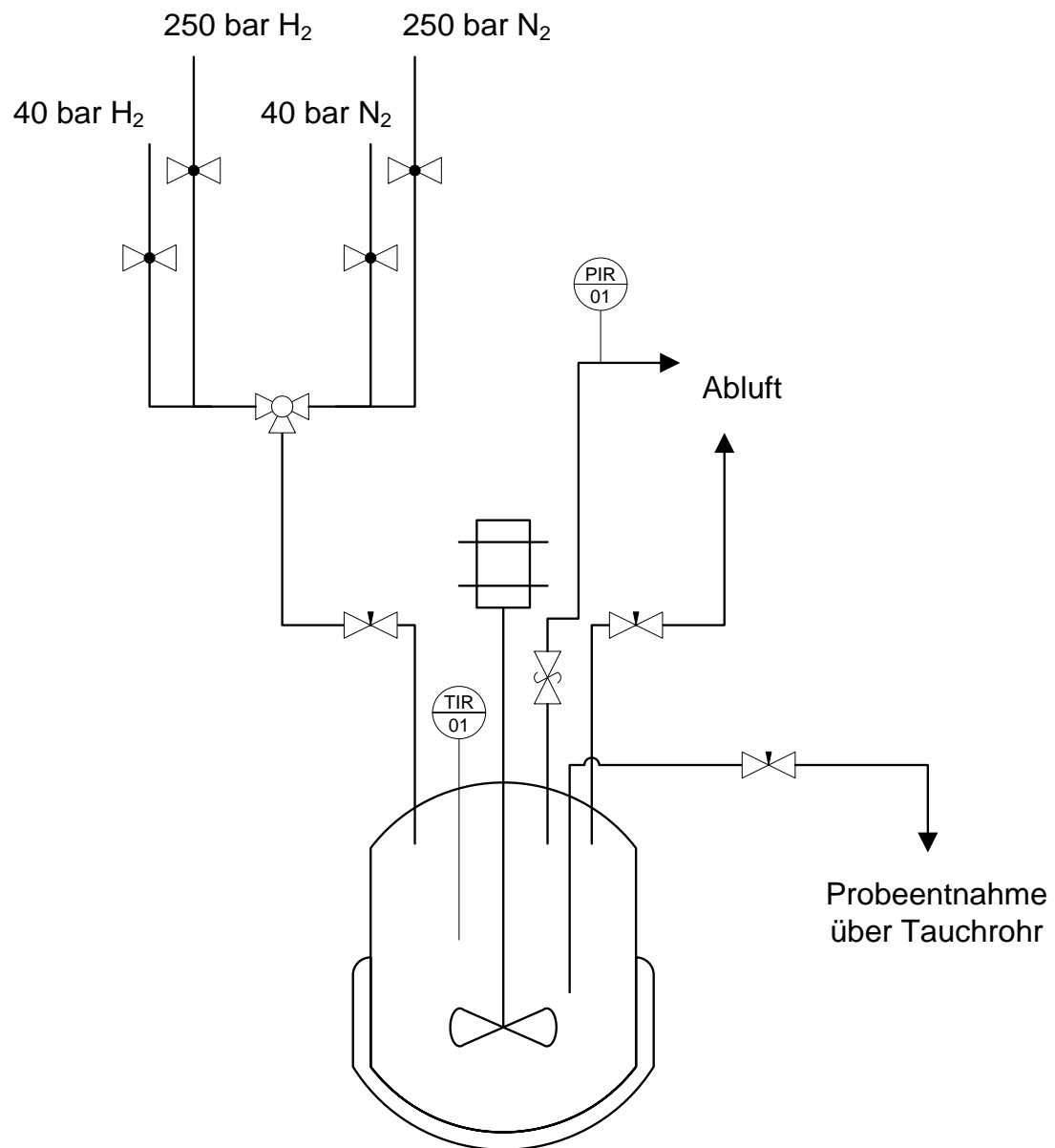
## 4.2 Aufbau des diskontinuierlichen Rührkessel

Als diskontinuierlicher Rührkessel wird ein Hochdruckautoklav der Firma Premex Reactor AG verwendet. Der Behälter fasst ein Volumen von 300 ml und wird über einen Doppelmantel temperiert. Die Erwärmung erfolgt elektrisch, zur Kühlung des Reaktors wird Kühlwasser verwendet. Mit Hilfe eines Begasungsrührers wird das Medium bei Drehzahlen von 0 bis 1500 upm gerührt. Die Temperatur (Manteltemperatur, Innentemperatur, Soll- und Ist-Wert), die Rührerdrehzahl (Soll- und Ist-Wert), der Innendruck (Soll- und Ist-Wert), der Wasserstoffverbrauch und der Druckabfall der Wasserstoffvorlage wird über das Steuerungsprogramm PCS7 der Firma Siemens eingestellt, geregelt und aufgezeichnet. Die Probenentnahme erfolgt in zeitlichen Abständen über ein Tauchrohr und wird anschließend mit Hilfe einer Gaschromatographie (GC) analysiert.

---



Abbildung 7: 300 ml Hochdruckautoklav der Firma Premex Reactor AG



**Abbildung 8: Fließbild des Hochdruckautoklaven der Firma Premex Reactor AG**

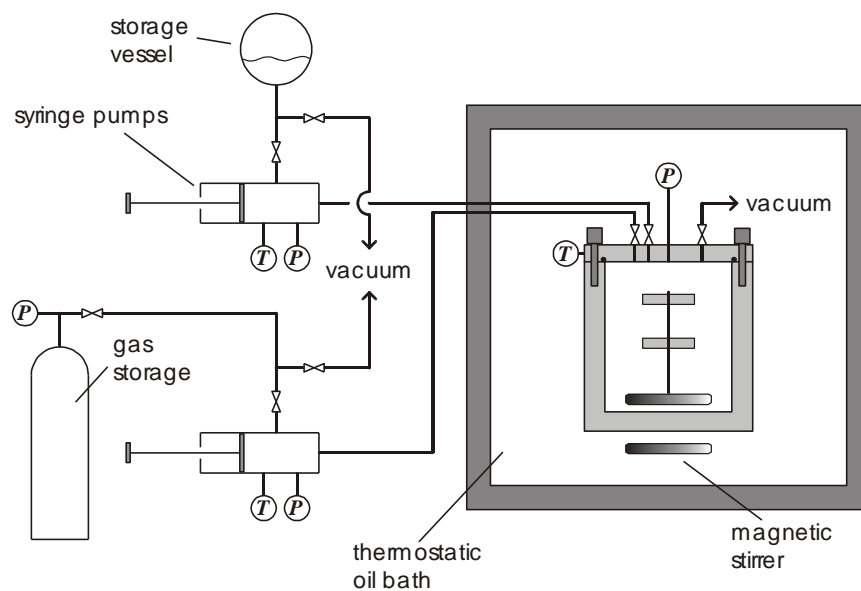
## 4.3 Übersicht über die Experimente und angewandten Methoden

Um die Reaktionskinetik der Hydrierungsreaktion bestimmen sowie auf ein Berechnungsmodell übertragen zu können, bedarf es mehrerer Parameter, die in Abhängigkeit der Temperatur, des Druckes und der Zusammensetzung der Eduktlösungen bestimmt werden müssen: der Henry-Koeffizient  $H_e$ , der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient  $k_L a$ , die Reaktionsordnung der Reaktanden, der Stoßfaktor  $k_0$  und die Aktivierungsenergie  $E_a$ . Nachfolgend sind die angewandten Methoden zur Bestimmung dieser Parameter erläutert. Abschließend wird kurz auf die Analyse der Proben mittels eines Gaschromatogramms eingegangen.

### 4.3.1 Bestimmung des Henry-Koeffizienten

Der Henry-Koeffizient ist ein Maß für die Aufnahme eines Gases in einer Lösung. Um die Gaslöslichkeit in einer Flüssigkeit bei unterschiedlichem Druck zu ermitteln, bedarf es einer Phasengleichgewichtsapparatur. Da bei der Firma Merck KGaA für die Bestimmung dieses Koeffizienten keine geeigneten Geräte zur Verfügung stehen, wird die Untersuchung an die Firma LTP (Laboratory for Thermophysical Properties) in Oldenburg weitergeleitet. Die Messung zur Bestimmung der Gaslöslichkeit erfolgt nach einem synthetischen Messprinzip und ist schematisch in Abbildung 9 dargestellt. Der Anwendungsbereich der Apparatur liegt bei Temperaturen von 200 K bis 500 K und Drücken bis zu 20 MPa.

Mit Hilfe einer Dosierpumpe wird eine definierte Flüssigkeitsmenge in eine evakuierte und thermostatisierte Messzelle gefüllt. Anschließend wird das Gas in kleinen Schritten aus einem Gasvorratsbehälter mit bekannten Volumen der Messzelle zu dosiert. Der Druck wird mittels eines kalibrierten Drucksensors gemessen, die Temperatur über ein Widerstandsthermometer aufgezeichnet. Die Auswertung des Experimentes und die Ermittlung der Löslichkeit erfolgt über die Berechnung des Flüssigphasenvolumens und Gasvolumens in der Messzelle und der Menge des Gases, das der Messzelle zugefügt wurde. Aus der Differenz der Gasmengen kann unter Beachtung einiger Einflussfaktoren der Gasgehalt in der flüssigen Phase berechnet werden [58].



**Abbildung 9: Schematische Darstellung der statischen Phasengleichgewichtsapparatur der Firma LTP [58]**

In dieser Arbeit wird der Henry-Koeffizient für drei unterschiedliche Temperaturen, 25 °C, 50 °C und 100 °C und in einem Druckbereich von 0 bar bis 20 bar bestimmt. Durch Auftragung des Druckes in Abhängigkeit der Löslichkeit des Gases kann der Henry-Koeffizient aus der Steigung der Geraden ermittelt werden. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 5.1 vorgestellt, die ermittelten Messwerte sind der Tabelle im Anhang A zu entnehmen.

#### 4.3.2 Bestimmung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten

Der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient, der  $k_L a$ -Wert, ist ein Maß für den Stofftransport eines Gases aus der Gasphase in die Flüssigkeitsphase und ist abhängig von der Reaktorgeometrie und den eingestellten Betriebsparametern. Der  $k_L a$ -Wert kann mittels einer physikalischen Absorptionsmethode bestimmt werden, die Machado et al. [59] 2007 in seiner Veröffentlichung beschreibt. Für die Bestimmung des  $k_L a$ -Wertes wird ein Reaktor mit einer definierten Menge an Reaktionslösung gefüllt, inertisiert und dicht verschlossen. Unter Rühren wird der Reaktor drucklos auf Betriebstemperatur erwärmt. Abhängig von der Temperatur bildet sich ein Dampfdruck  $P_E$  der flüssigen Phase, der detektiert wird. Der Rührer wird ausgestellt, das zu untersuchende Gas bis zum benötigten Gasdruck  $P_M$  in den

Reaktor eingefüllt und anschließend der Rührer wieder angestellt. Durch das Rühren sinkt der Gesamtdruck  $P_M$  des Reaktors, da sich das Gas in der Flüssigkeit löst. Stagniert dieser Wert und stellt sich ein konstanter Druck  $P_F$  ein, so ist die Messung beendet und die flüssige Phase ist gesättigt. Die Absorptionsrate wird dabei stark von der Rührgeschwindigkeit beeinflusst.

Durch Integration des Druckes zwischen dem Zeitpunkt  $t_0=0$  und  $t(P)$  wird folgende Gleichung aufgestellt und daraus der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient bestimmt [59].

$$\ln\left(\frac{P_M - P_F}{P - P_F}\right) = \left(\frac{P_M - P_E}{P_F - P_E}\right) k_L a (t - t_0) \quad 4-1$$

$P$  steht für den Druck im Autoklaven,  $P_M$  für den maximalen Druck nach der Gasaufgabe,  $P_F$  für den Druck, der sich nach Sättigung der flüssigen Phase eingestellt hat und  $P_E$  ist der Dampfdruck nach der Temperatureinstellung der Flüssigkeit. Die Auftragung des linken Teils der Gleichung als Funktion der Zeit liefert eine Geradengleichung. Die Steigung  $m$  dieser Geradengleichung beschreibt den  $k_L a$ -Wert multipliziert mit dem Quotienten des maximalen Druckes und des Sättigungsdruckes abzüglich des Dampfdruckes. Dies ist in nachfolgender Gleichung dargestellt.

$$m = \left(\frac{P_M - P_E}{P_F - P_E}\right) k_L a \quad 4-2$$

Aus dieser Steigung wird anschließend der  $k_L a$ -Wert bestimmt.

Der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient wird bei 30 °C, 50 °C, 80 °C und 100 °C und einem Druck von 5 bar bestimmt. Die Rührerdrehzahl variiert dabei zwischen 500 upm, 1000 upm und 1455 upm. Die Eduktkonzentration in jedem Experiment beträgt 10 Gew.-% Ethylcinnamat in Tetrahydrofuran. Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.1 vorgestellt.

### 4.3.3 Bestimmung der Reaktionskinetik

Die Kinetik beschreibt den zeitlichen Ablauf der Einstellung eines Gleichgewichtszustands chemischer Reaktionen und ist abhängig von vielen äußeren Faktoren, wie beispielsweise der Temperatur, dem Druck und dem

Katalysator. Zur Bestimmung der Reaktionskinetik wird ein Hochdruckautoklav verwendet, dessen Durchführung nachfolgend erläutert wird.

Zunächst muss der Katalysator, der als Pulver vorliegt, im Lösungsmittel gelöst werden. Dazu wird der Katalysator in einen Auffangkolben eingewogen und anschließend unter einem kontinuierlichen Argonstrom eine definierte Menge an Lösungsmittel hinzugegeben. Das Flüssig-Fest-Gemisch wird solange gerührt, bis der Katalysator sichtbar im Lösungsmittel gelöst ist. Das Gemisch muss mit Argon überlagert sein, da der Katalysator durch Sauerstoff deaktiviert wird. Währenddessen werden das Edukt und die restlich benötigte Menge an Lösungsmittel in den Autoklaven eingewogen, der Autoklav verschlossen und mit Stickstoff inertisiert. Der gelöste Katalysator wird mit Hilfe einer Spritze vollständig aus dem Auffangkolben unter einem Argonstrom entnommen und unter einem kontinuierlichen Stickstoffgegenstrom über ein Tauchrohr in den Autoklaven gegeben. Nach weiterem Spülen des Autoklaven mit Stickstoff werden alle Ventile geschlossen und der inertisierte Autoklav drucklos unter ständigem Rühren auf Betriebstemperatur erwärmt. Bei Erreichen der Betriebstemperatur wird eine erste Probe des Gemisches über das Tauchrohr gezogen und mittels Gaschromatographie analysiert. Um die Reaktion zu starten wird die Wasserstoffzufuhr geöffnet. Es erfolgt eine stetige Probenentnahme über die Zeit. Nach Beendigung des Versuches wird der Autoklav wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, druckentlastet und geöffnet. Das Gemisch wird verworfen und der Autoklav gereinigt.

Es werden Versuchsreihen bei Temperaturen zwischen 30 °C und 120 °C und bei Drücken zwischen 5 bar bis 150 bar Wasserstoff durchgeführt. Die Eduktkonzentration beträgt jeweils 5 bis 40 Gew.-%, die Katalysatorkonzentration 0,25 Mol.-% bis 1 Mol.-% bezogen auf das Edukt. Eine Übersicht aller durchgeführten Versuche ist Anhang B zu entnehmen. Zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse werden alle Versuche bei gleichen Parametereinstellungen mehrfach durchgeführt. In der Diskussion der Ergebnisse werden jeweils die Mittelwerte der gemessenen Daten angegeben.

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik wird die Konzentration des Eduktes in Abhängigkeit der Zeit benötigt. Diese wird für jede gezogene Probe mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt. Die Analyse wird im nachfolgenden Unterkapitel kurz vorgestellt.



Im Anschluss an die Untersuchung der Konzentrationsverläufe bei verschiedenen Parametereinstellungen wird mit Hilfe des kinetischen Ansatz der Stoßfaktor und die Aktivierungsenergie bestimmt. Daraus resultierend kann die Reaktionsordnung berechnet werden. Diese Berechnungen erfolgen mit dem Programmpaket MATLAB. Als Ausgang wird der gewöhnliche kinetische Ansatz erster Ordnung verwendet, um die Geschwindigkeitskonstante  $k$  zu bestimmen.

$$\frac{dc_{EC}}{dt} = -r_{EC} = -k^{\#}c_{EC} \quad 4-3$$

Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung werden anschließend der Aktivierungsenergie und der Stofffaktor berechnet.

$$k^{\#} = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) c_{H_2} \quad 4-4$$

Da die Reaktion jedoch nicht nur von der Temperatur abhängig ist, sondern auch vom Druck, der Konzentration des Gases sowie dem Stofftransport, wird der kinetische Ansatz iterativ erweitert. Es muss sowohl die Konzentration des Eduktes als auch des Gases betrachtet werden. Des Weiteren ist zu beachten, dass der Dampfdruck des Lösungsmittels zu einer Verdünnung der Gasphase führt. Dies hat gerade im Bereich höherer Temperaturen einen Einfluss auf die Gasphase.

$$\frac{dc_{EC}}{dt} = -r_{EC} = -k^{\#}c_{EC} = -kc_{EC}c_{H_2}^n \quad 4-5$$

$$\frac{dc_{H_2}}{dt} = -r_{H_2} = -kc_{EC}c_{H_2}^n + k_L a(c_{H_2}^* - c_{H_2}) \quad 4-6$$

Die Ergebnisse werden in Kapitel 5.3 vorgestellt.

#### 4.3.4 Analyse der Proben mittels Gaschromatographie (GC)

Um die Konzentration des Eduktes und Produktes in den Proben zu bestimmen, wird ein Gaschromatogramm verwendet. Das Prinzip der Gaschromatographie beruht auf einer analytischen Trennmethode, bei der die Stofftrennung durch die Verteilung des Analyten zwischen einer stationären und gasförmigen, mobilen Phase stattfindet. Die zu untersuchende Probe wird dabei in der mobilen Phase gelöst und über die stationäre Phase geführt. Durch den kontinuierlichen Stoffaustausch zwischen den

beiden Phasen und den spezifischen Wechselwirkungen der gelösten Komponenten mit der stationären Phase führt es bei ausreichend langer Laufzeit zur Auftrennung des Gemisches. Die unterschiedlichen Retentionszeiten werden am Ende der Säule durch einen Detektor detektiert und durch Auftragung des Detektionsgrades als Funktion der Zeit ausgewertet. Ein Beispiel ist in nachfolgender Abbildung dargestellt. Zu sehen ist die Auftrennung des Reaktionsgemisches einer Probe.

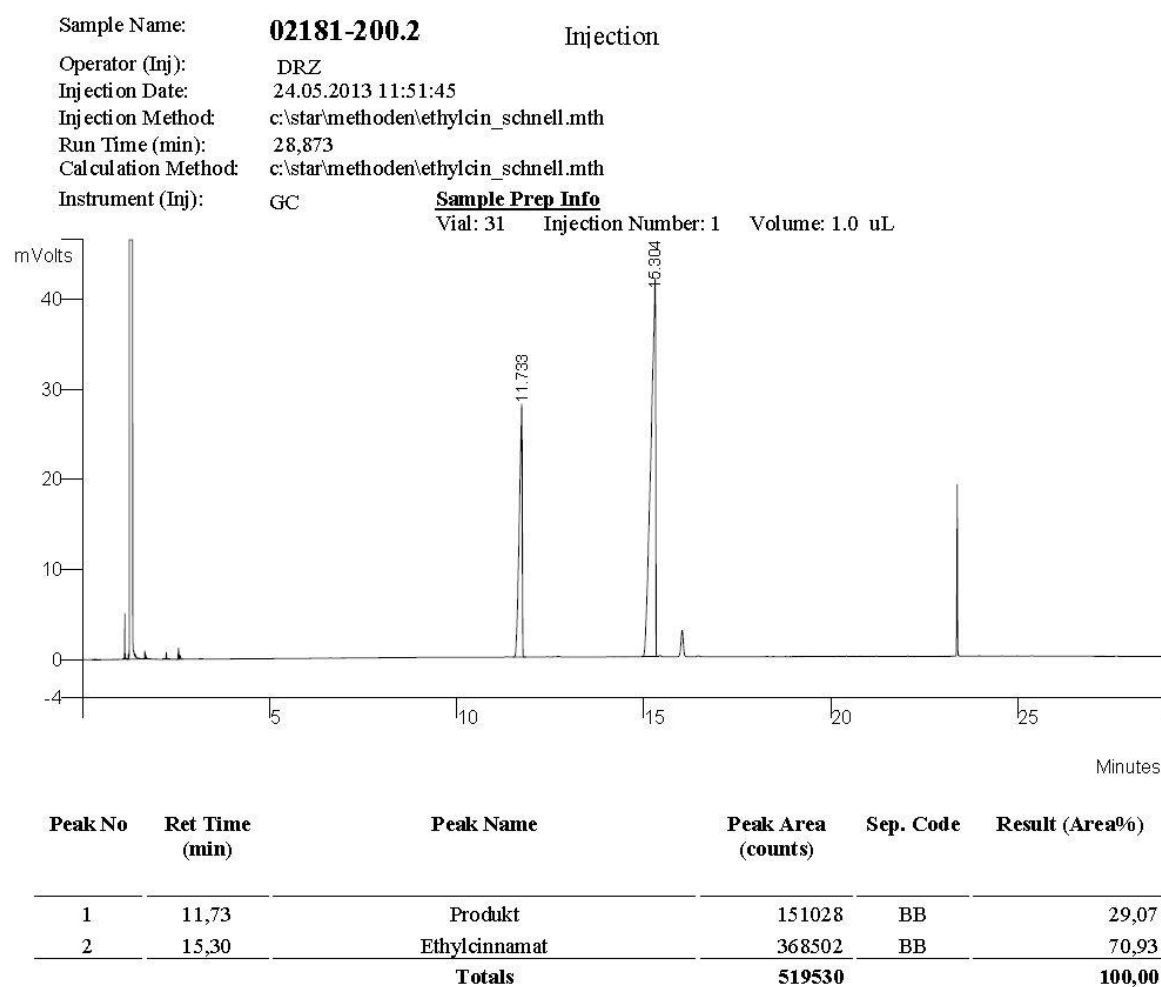


Abbildung 10: Chromatogramm einer Probe: Peak 1 stellt das Lösungsmittel dar, Peak 2 das Produkt 3-Phenyl-Propionsäure-Ethyl-Ester, Peak 3 das Edukt Ethylcinnamat und Peak 4 den Wilkinson-Katalysator

## 5 Experimente im diskontinuierlichen Rührkessel

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Gaslöslichkeitsmessungen und der volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten dargelegt und anschließend die Reaktionskinetik ermittelt.

### 5.1 Experimentelle Ergebnisse zur Bestimmung des Henry-Koeffizienten

Die Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen der Firma LTP zur Bestimmung des Henry-Koeffizienten sind in Abbildung 11 grafisch dargestellt. Der Druck  $p$  ist in Abhängigkeit der Löslichkeit des Gases  $x_{H_2}$  für drei unterschiedliche Temperaturen aufgetragen: 25 °C, 50 °C und 100 °C. Aufgrund der Definition des Henry-Koeffizienten

$$p_G = He_{px} x_G \quad 5-1$$

kann durch die Betrachtung der Steigung der Geradengleichung der Henry-Koeffizient in bar\*(mol/mol) bestimmt werden. Für die drei gemessenen Temperaturen ist mit zunehmendem Druck ein linearer Anstieg der Löslichkeit des Gases in der flüssigen Phase erkennbar. Mit steigender Temperatur steigt die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit und somit sinkt der Henry-Koeffizient. Dies kann durch folgende Abschätzung beschrieben werden.

$$He = 0,168 T^2 - 42,96 T + 4940 \quad 5-2$$

Verglichen mit der Löslichkeit von Wasserstoff in reinem THF [60, 61] wird deutlich, dass zwar durch Zugabe des Eduktes Ethylcinnamat zum Lösemittel THF weniger Wasserstoff in der flüssigen Phase gelöst werden kann, jedoch ist auch hier deutlich erkennbar, dass die Löslichkeit des Gases mit steigender Temperatur verbessert wird. Dies ist in Abbildung 12 durch Auftragung der Henry-Koeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Die blauen Datenpunkte stellen die experimentellen Ergebnisse der Messung der Firma LTP dar, die roten Datenpunkte sind Vergleichswerte mit reinem THF aus Veröffentlichungen.

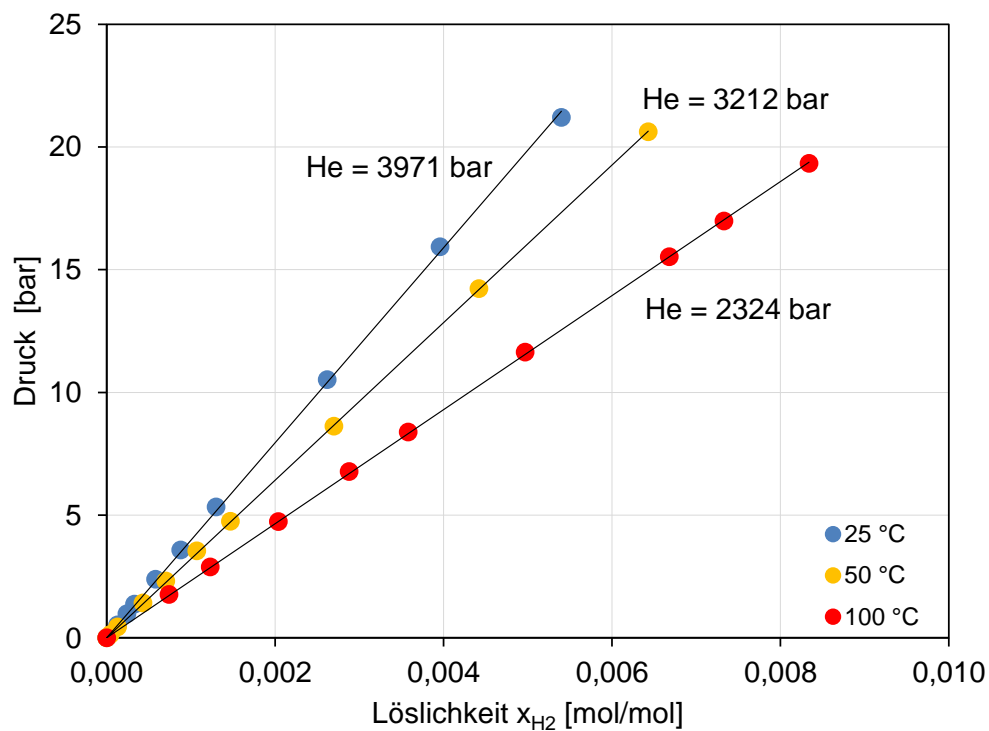


Abbildung 11: Druck als Funktion der Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit bei 25, 50 und 100 °C, aus der Steigung ergibt sich der jeweilige Henry-Koeffizient

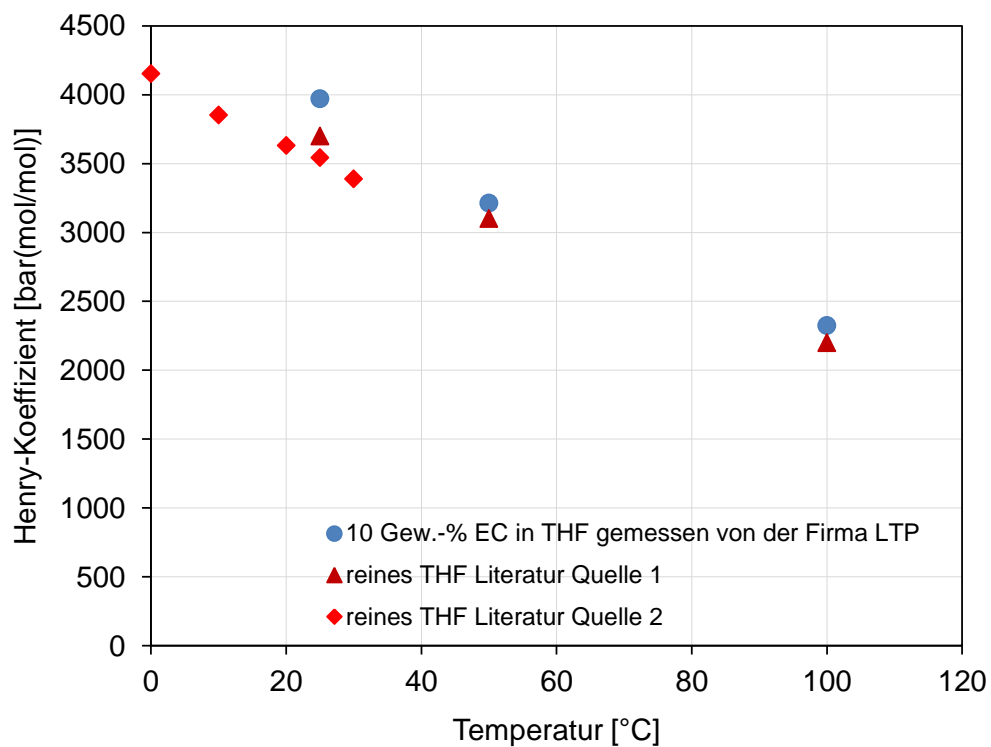


Abbildung 12: Experimentell bestimmte Henry-Koeffizienten für ein Ethylcinnamat-THF Gemisch, gemessen von der Firma LTP (blaue Datenpunkte) im Vergleich zu Henry-Koeffizienten für THF aus der Literatur (rote Datenpunkte) für unterschiedliche Temperaturen, Quelle 1 und Quelle 2 entsprechen der Literaturangaben [60, 61]

In der Regel nimmt die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit mit zunehmender Temperatur ab. Vogelpohl et al [62] zeigt, dass das Verhalten von Henry-Koeffizienten und somit die Löslichkeit von bestimmten Gasen bei zunehmender Temperatur variieren kann. So nimmt die Löslichkeit von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid in organischen Lösungsmitteln mit steigender Temperatur zu, von anderen Gasen ab [62, 63]. Auch in dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass die Löslichkeit von Wasserstoff in THF mit steigender Temperatur zunimmt.

## **5.2 Experimentelle Ergebnisse zur Bestimmung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten**

Zur Bestimmung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten wird der Autoklav, der bereits in Kapitel 4.2 vorgestellt wurde, mit der zu untersuchenden Lösung befüllt und anschließend der Druckabfall des Wasserstoffes im Reaktor als Funktion der Zeit gemessen. Abbildung 13 zeigt Die Druckabnahme im Reaktor für 30 °C und 100 °C als Funktion der Zeit. Die Messungen werden je zweimal bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen durchgeführt. Das linke Diagramm zeigt die Ergebnisse des ersten Durchlaufes, das rechte Diagramm zeigt die Ergebnisse des zweiten Durchlaufes. Oben sind die Diagramme bei 30 °C gezeigt, unten bei 100 °C. Die blauen Datenpunkte zeigen den Verlauf für die Druckabnahme bei einer Rührerdrehzahl von 500 upm, die grünen Datenpunkte den Verlauf bei 1000 upm und die gelben Datenpunkte den Verlauf bei 1455 upm. Eine Verdoppelung der Rührerdrehzahl von 500 upm auf 1000 upm beschleunigt den Druckabfall im Reaktor unabhängig von der Temperatur deutlich. Eine weitere Erhöhung um 455 upm auf 1455 upm weist nur noch eine geringe Beschleunigung des Druckabfalles auf. Der Eintrag des Gases in die Flüssigphase wird stark durch die Rührerdrehzahl beeinflusst. Weiter fällt auf, dass bei 100 °C und 500 upm die Druckabnahme im Reaktor kontinuierlich abnimmt, bei 1000 upm und 1455 upm zunächst ein schneller Abfall des Druckes detektiert wird, der zum Ende hin abflacht und ausläuft.

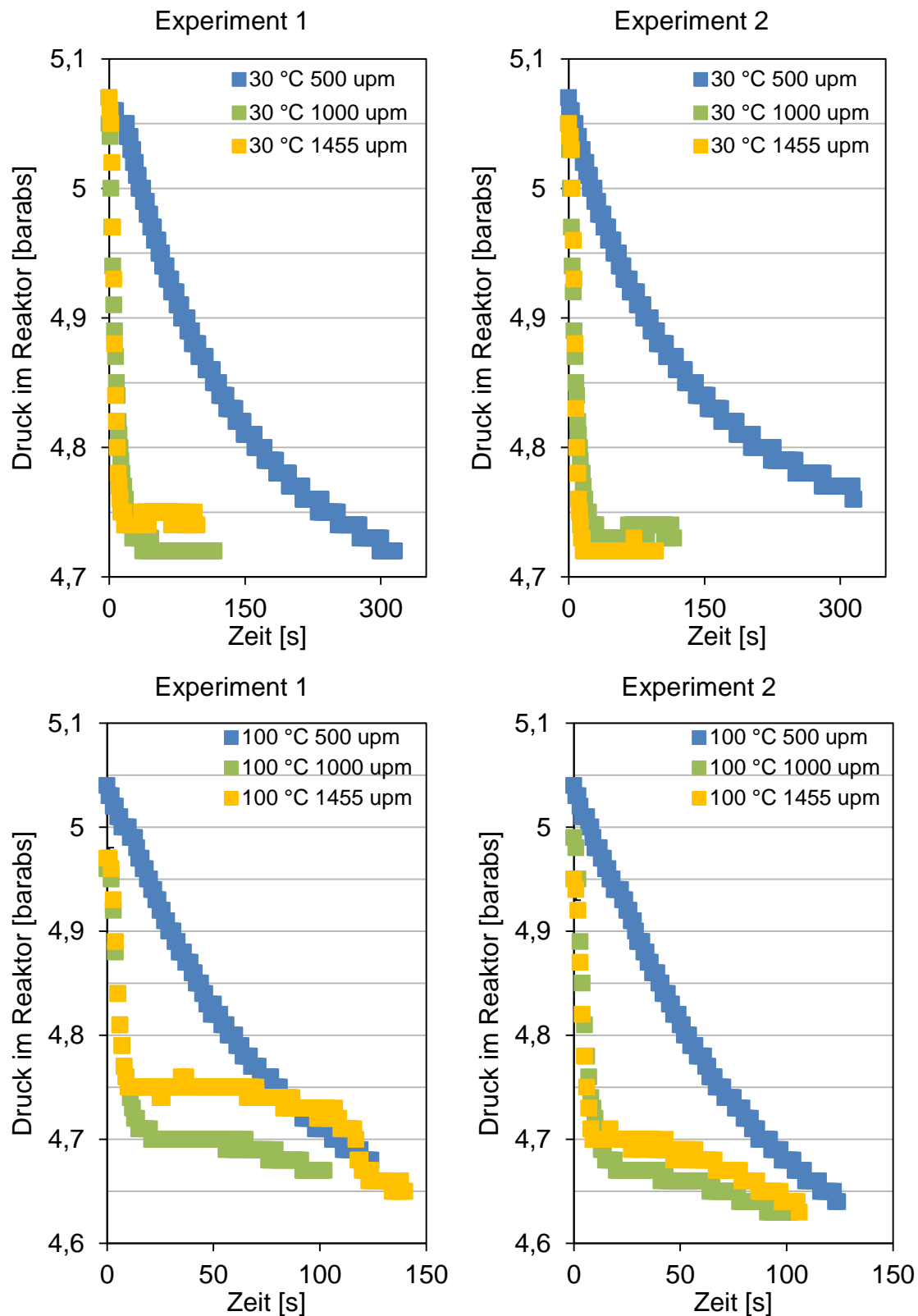


Abbildung 13: Gemessener Druckabfall als Funktion der Zeit bei 30 °C (oben) und 100 °C (unten) mit unterschiedlichen Rührerdrehzahlen zur Bestimmung des  $k_L a$ -Wertes; Links ist jeweils der erste Test gezeigt, rechts der zweite Test für die Reproduzierung der Werte

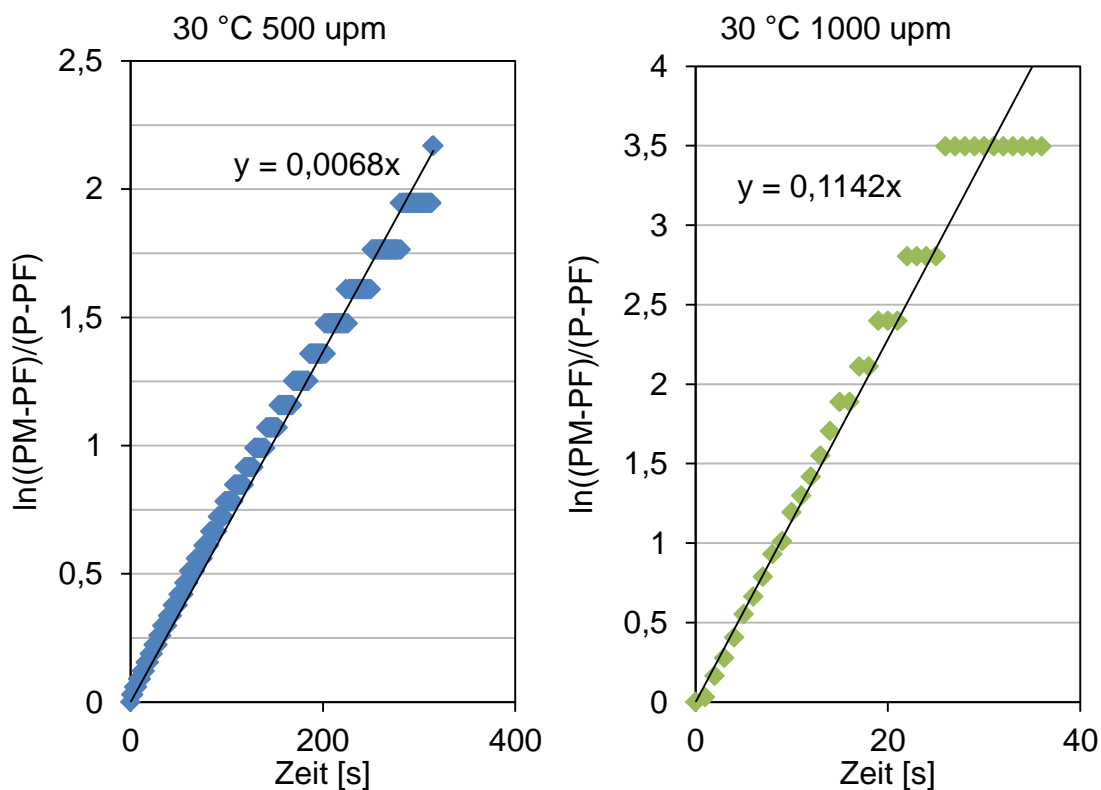
Für die Bestimmung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten wird der Partialdruck des Lösungsmittels, der Druck bei Erreichen der Sättigung des Gases in der Flüssigkeit und der Gesamtdruck, ab dem die Messung gestartet wird, benötigt. Diese sind für die 12 Versuche in nachfolgender Tabelle gelistet.

**Tabelle 4: Auflistung der Drücke im Reaktor zur Bestimmung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten für 30 °C und 100 °C bei drei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen**

Versuch	Temperatur [°C]	Rührer- drehzahl [upm]	Gesamt- druck $P_M$ [bar]	Partial- druck $P_E$ [bar]	Sättigungs- druck $P_F$ [bar]
1	30	500	5,07	0,1	4,72
2	30	500	5,07	0,1	4,72
3	30	1000	5,05	0,1	4,72
4	30	1000	5,05	0,1	4,72
5	30	1455	5,07	0,1	4,72
6	30	1455	5,05	0,1	4,72
7	100	500	5,04	1,8	4,6
8	100	500	5,04	1,8	4,6
9	100	1000	4,98	1,8	4,6
10	100	1000	4,99	1,8	4,6
11	100	1455	4,97	1,8	4,6
12	100	1455	4,95	1,8	4,6

Das Volumen der Gasphase beträgt 0,18731 L, das der Flüssigkeitsphase 0,1547 L. Der Partialdruck des Lösungsmittels bei 30 °C ist mit 0,1 bar sehr klein, bei 100 °C hingegen nimmt der Partialdruck einen Wert von 1,8 bar an und beeinflusst daher den Gesamtdruck im Kessel deutlich.

Wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben kann mit Hilfe der Gleichung 4-1 und Gleichung 4-2 nun der  $k_L a$ -Wert graphisch durch die Auftragung der Druckverhältnisse in Abhängigkeit der Zeit über die Steigung bestimmt werden. Dies ist in der nachfolgenden Abbildung 14 für 30 °C bei 500 upm und 1000 upm gezeigt. Die weiteren Abbildungen sind im Anhang A angefügt.

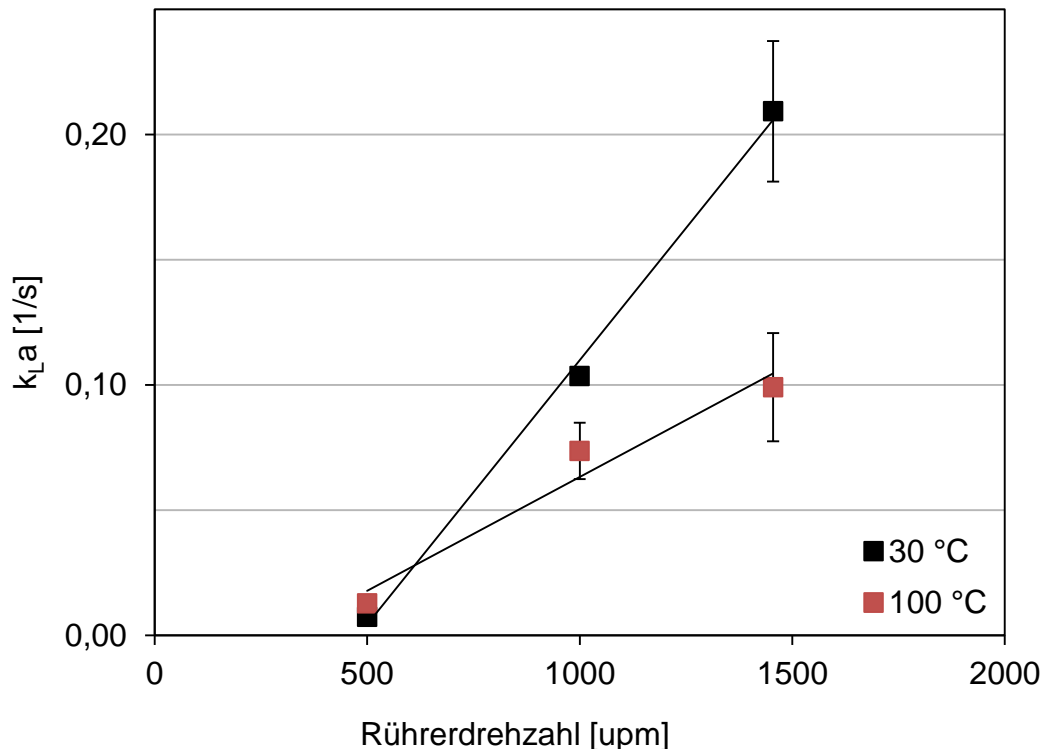


**Abbildung 14: Bestimmung des  $k_L a$ -Wertes für 30 °C bei 500 upm (links) und 1000 upm (rechts) bei einem Arbeitsdruck von 5 bar**

Diese Steigung entspricht gleich dem Verhältnis des Gesamtdruckes und des Sättigungsdruckes abzüglich des jeweiligen Partialdruckes des Lösungsmittels bei der eingestellten Temperatur multipliziert mit dem  $k_L a$ -Wert. Da jeweils eine Zweifachmessung pro Rührerdrehzahl und Temperatur erfolgt ist, wird nachfolgend



der Mittelwert des bestimmten  $k_La$ -Wertes in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl dargestellt. Die Fehlerindikatoren zeigen die Standardabweichung der Messungen.



**Abbildung 15:**  $k_La$ -Wert in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl für Messungen bei 30 °C (schwarze Datenpunkte) und 100 °C (rote Datenpunkte), die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messwerte dar

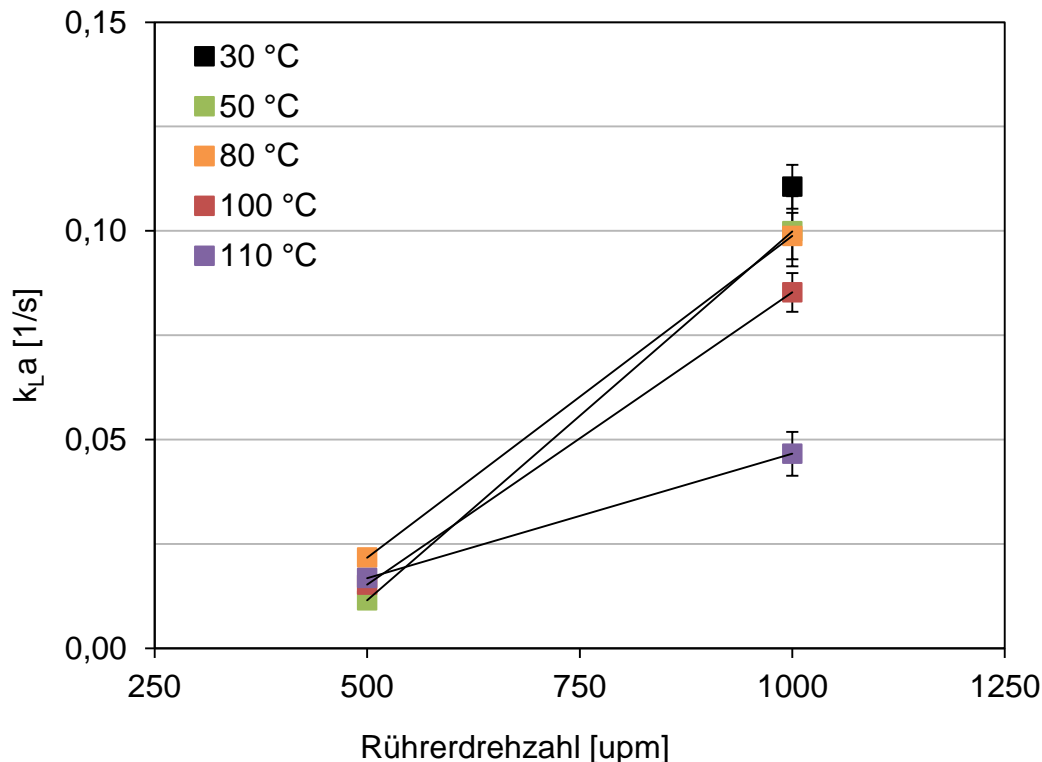
Mit steigender Drehzahl steigt der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Temperaturen stark an. Bei 30 °C wird der  $k_La$ -Wert deutlich mehr durch die Rührerdrehzahl beeinflusst als bei 100 °C. Des Weiteren ist auffällig, dass bei niedriger Rührerdrehzahl der  $k_La$ -Wert von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Steigt die Rührerdrehzahl an, nimmt der  $k_La$ -Wert mit steigender Temperatur ab. Weiter wird deutlich, dass bei hohen Temperaturen ein sensitiveres System vorliegt und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verschlechtert wird.

Um die Abhängigkeit des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten von der Temperatur genauer zu untersuchen, wurden bei 30 °C, 50 °C, 80 °C, 100 °C und 110 °C weitere Versuche durchgeführt. Die Rührerdrehzahlen betragen 500 upm und 1000 upm. Tabelle 5 listet die Versuche und die gemessenen Drücke im Reaktor auf.

**Tabelle 5: Auflistung der Drücke im Reaktor zur Bestimmung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten für 30 °C, 50 °C, 80 °C, 100 °C und 110 °C bei 500 upm und 1000 upm**

<b>Versuch</b>	<b>Temperatur</b>	<b>Rührer- drehzahl</b>	<b>Gesamt- druck <math>P_M</math></b>	<b>Partial- druck <math>P_E</math></b>	<b>Sättigungs- druck <math>P_F</math></b>
	<b>[°C]</b>	<b>[upm]</b>	<b>[bar]</b>	<b>[bar]</b>	<b>[bar]</b>
13	30	1000	5,05	0,2	4,72
14	30	1000	5,05	0,2	4,72
15	50	1000	5,00	0,3	4,65
16	50	1000	5,00	0,2	4,65
17	80	1000	5,00	1,0	4,60
18	100	1000	5,00	1,9	4,65
19	100	1000	5,00	1,9	4,65
20	80	1000	5,00	0,9	4,60
21	110	1000	4,99	2,4	4,74
22	110	1000	5,00	2,5	4,72
23	100	1000	4,98	1,9	4,60
24	110	500	5,00	2,4	4,67
25	100	500	5,00	1,9	4,60
26	80	500	5,00	0,9	4,65
27	50	500	5,00	0,4	4,65

Abbildung 16 zeigt die Ergebnisse der  $k_La$ -Werte in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl für diese Versuche.



**Abbildung 16:**  $k_La$ -Wert in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl für Messungen bei 30 °C bis 110 °C, die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messwerte dar

Es kann gezeigt werden, dass erneut bei niedrigen Rührerdrehzahlen der volumenbezogene Stoffübergangskoeffizient nahezu unabhängig von der Temperatur ist, bei höheren Rührerdrehzahlen sinkt der  $k_La$ -Wert mit steigender Temperatur. Das Phänomen konnte reproduziert werden. Tabelle 6 listet abschließend für alle Temperaturen bei 1000 upm die Mittelwerte der  $k_La$ -Werte mit ihren Standardabweichungen auf. Es ist auffällig, dass bei einer Drehzahl von 1000 upm mit steigender Temperatur der  $k_La$ -Wert abnimmt. Des Weiteren ist bei der Durchführung und Auswertung der Versuche deutlich geworden, dass bei einem Anstieg der Temperatur, ein sensitiveres System vorliegt und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse verschlechtert wird. Mit steigender Temperatur sinkt der  $k_La$ -Wert. Dies entspricht nicht der Literatur, wonach der  $k_La$ -Wert mit steigender Temperatur ansteigt. Eine mögliche Ursache dieses Abfalls bei steigender Temperatur kann auf geänderte Strömungsverhältnisse zurückgeführt werden. Durch die Temperatur-

erhöhung kann es zu einer Änderung der Viskosität kommen, wodurch die Strömung im Reaktor beeinflusst wird. Es kann zur Bildung von Tromben kommen, sodass die Durchmischung verschlechtert wird [59].

**Tabelle 6: Zusammenfassung der  $k_L a$ -Werte für unterschiedliche Temperaturen bei 1000 upm in einem 300 mL Autoklav bei 5 bar**

Temperatur [°C]	$k_L a$ -Wert [1/s]	Standardabweichung [ - ]
30	0,10	0,0056
50	0,10	0,0084
80	0,09	0,0055
100	0,08	0,0046
110	0,05	0,0033

## 5.3 Ergebnisse zur Bestimmung der Reaktionskinetik

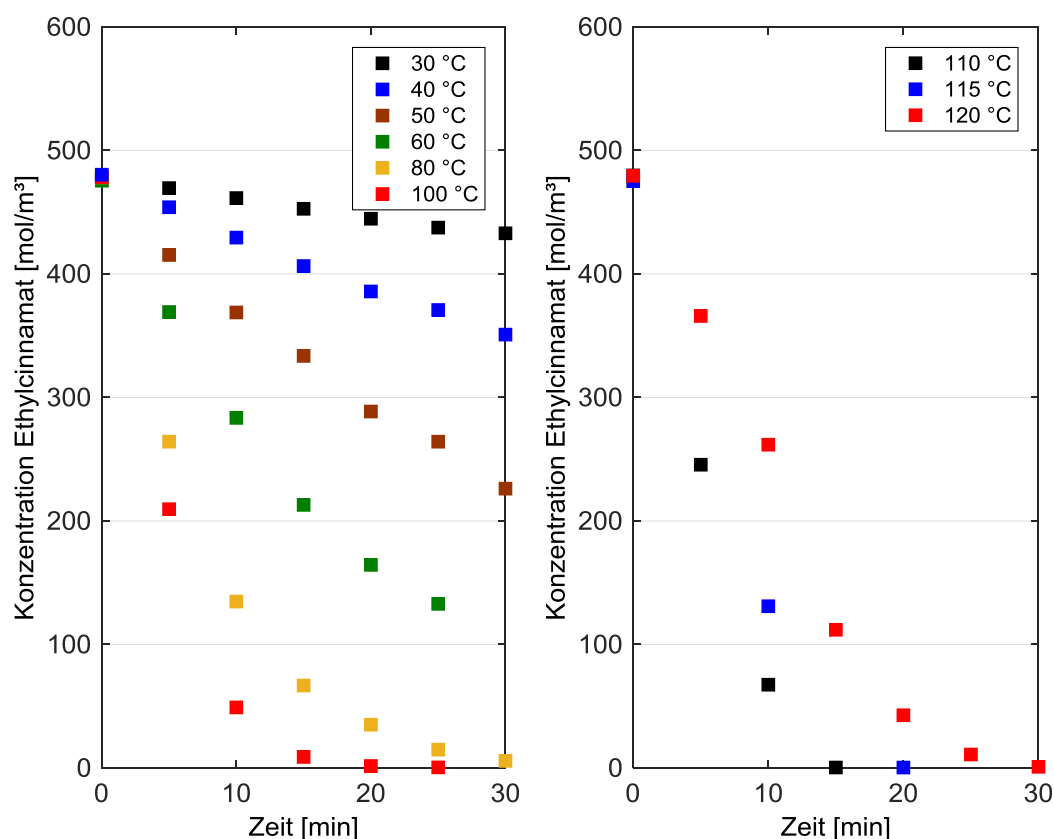
In diesem Abschnitt werden zunächst die experimentellen Ergebnisse der Hydrierungsreaktion im diskontinuierlichen Rührkessel dargestellt. Anschließend wird mit Hilfe eines Berechnungsprogramms ein Modell erstellt und schlussendlich die Reaktionskinetik der Hydrierungsreaktion bestimmt.

### 5.3.1 Experimentelle Ergebnisse

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik wird zunächst die Hydrierung von Ethylcinnamat bei Variation der Temperatur, des Druckes, der Rührerdrehzahl, der Konzentration des Eduktes sowie der Katalysatoreinsatzmenge untersucht. Dies ist in den folgenden Abbildungen dargestellt. Die Reaktion verläuft exotherm und besitzt eine Reaktionsenthalpie von  $\Delta H_R = -101,2$  kJ/mol.

Abbildung 17 zeigt die Konzentrationsverläufe des Eduktes in Abhängigkeit der Zeit für Temperaturbereiche zwischen 30 °C und 120 °C. Die Rührerdrehzahl beträgt 1000 upm, die Eduktkonzentration 10 Gew.-% Ethylcinnamat, der Katalysator

1 Mol-% bezogen auf das Edukt und der Betriebsdruck 5 bar. Die Probenentnahme erfolgt alle 5 Minuten. Links sind die Ergebnisse der Konzentrationsabnahmen für Versuche bei 30 °C bis 100 °C dargestellt, rechts für Versuche von 110 °C bis 120 °C.

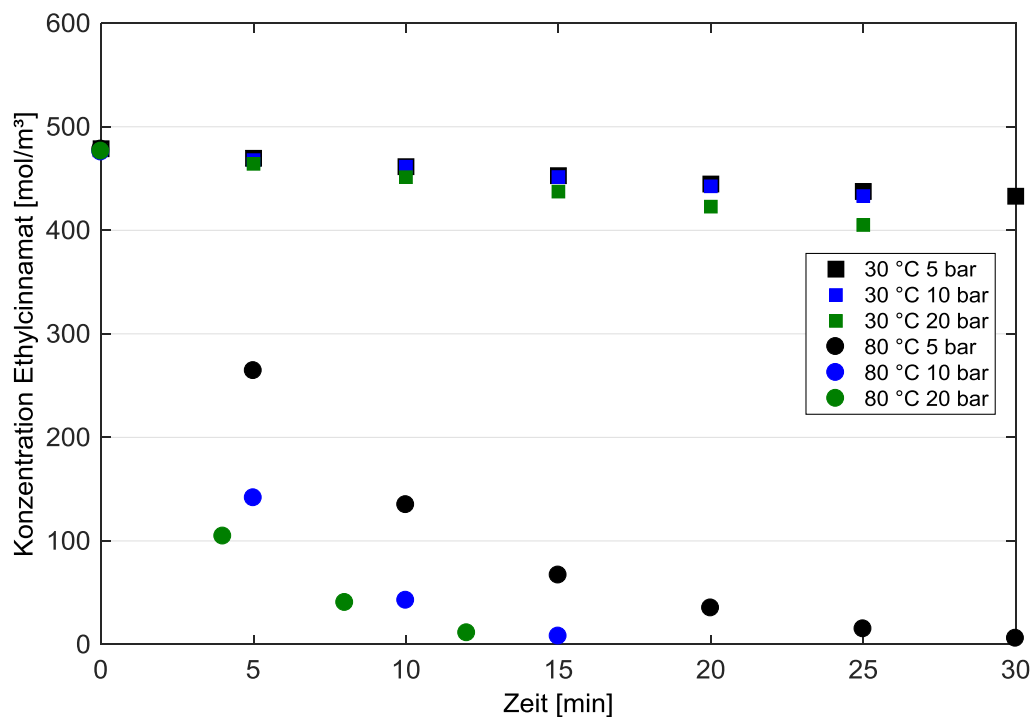


**Abbildung 17:** Edukt-Konzentration in Abhängigkeit der Zeit für Temperaturen zwischen 30 °C und 100 °C (links) und 110 °C und 120 °C (rechts) für eine Hydrierung von 10 Gew.-% Ethylcinnamat in THF mit dem Wilkinson-Katalysator (1 Mol.-%) bei einem Betriebsdruck von 5 bar

Aus dem linken Graphen wird deutlich, dass die Hydrierungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur deutlich zunimmt. Bei 30 °C sind nach 30 Minuten 10 % des Eduktes umgesetzt, nach Erhöhung der Temperatur um 10 °C beträgt der Umsatz nach 30 Minuten bereits 26 %. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 50 °C bzw. 60 °C steigert den Umsatz des Eduktes auf 52 % bzw. 78 %. Bei 80 °C ist ein nahezu vollständiger Umsatz der Reaktion nach 30 Minuten erreicht, bei 100 °C bereits schon nach 20 Minuten. Wird die Temperatur weiter erhöht (110 °C, 115 °C

und 120 °C), sinkt die Geschwindigkeit der Hydrierung wieder, sodass bei 120 °C der Umsatz erst nach 30 Minuten vermerkt wird. Dies ist im rechten Graphen dargestellt und deutet auf eine Katalysatordesaktivierung hin. Die Aktivität des Wilkinson-Katalysators sinkt bei Temperaturen größer 100 °C, wodurch die Reaktion nicht mehr schnell genug ablaufen kann.

Abbildung 18 zeigt die Konzentrationsverläufe des Eduktes in Abhängigkeit von der Zeit für Versuche bei 30 °C und 80 °C mit einer Zusammensetzung des Gemisches von 10 Gew.-% Ethylcinnamat und 1 Mol.-% Katalysator bezogen auf das Edukt für unterschiedliche Drücke.

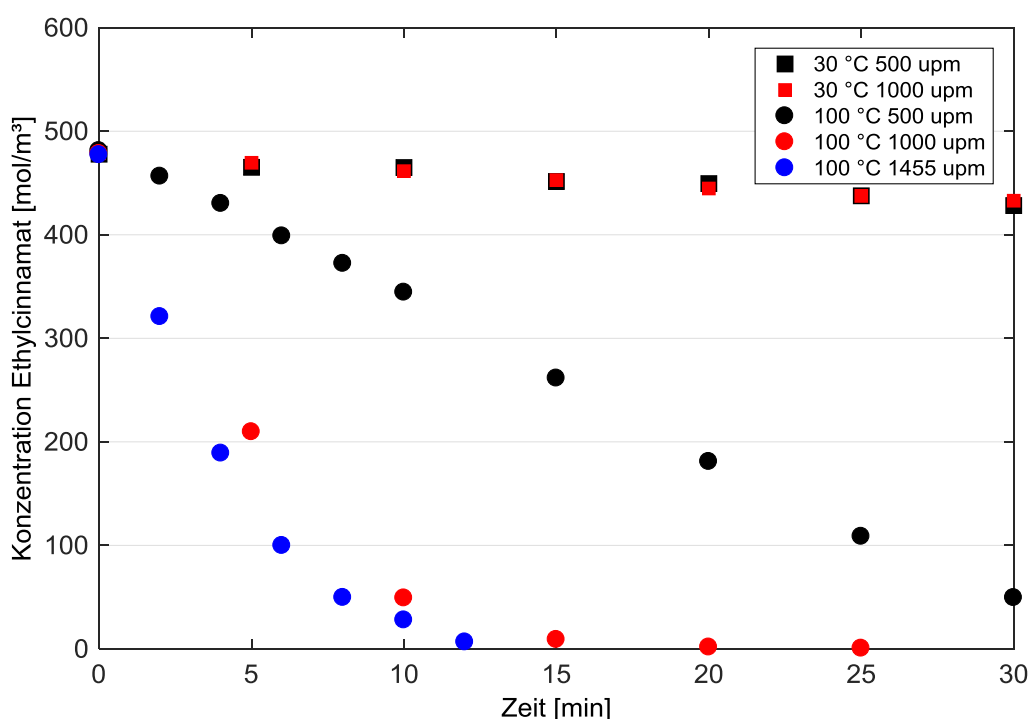


**Abbildung 18:** Vergleich der Edukt-Konzentration in Abhängigkeit der Zeit für 30 °C und 80 °C bei drei verschiedenen Drücken: 5 bar, 10 bar und 20 bar für eine 10 Gew.-% Ethylcinnamat in THF Lösung und einer Katalysatorkonzentration von 1 Mol.-%

Eine Verdopplung des Druckes von 5 bar auf 10 bar im Bereich niedriger Temperatur weist keinen Einfluss auf die Umsetzung des Eduktes auf. Lediglich eine weitere Verdopplung von 10 bar auf 20 bar Wasserstoff zeigt einen leichten Anstieg der

Hydrierungsgeschwindigkeit. Im Bereich höherer Temperaturen hingegen zeigt eine Verdopplung des Druckes bereits eine Halbierung der Hydrierungsgeschwindigkeit. Eine weitere Erhöhung des Druckes auf 20 bar beschleunigt die Reaktion nochmals, jedoch nur noch minimal.

Abbildung 19 zeigt die Edukt-Konzentrationsverläufe als Funktion der Zeit für Versuche bei 30 °C und 100 °C mit einer Zusammensetzung des Gemisches von 10 Gew.-% Ethylcinnamat und 1 Mol.-% Katalysator bezogen auf das Edukt bei Verwendung unterschiedlicher Rührerdrehzahlen.

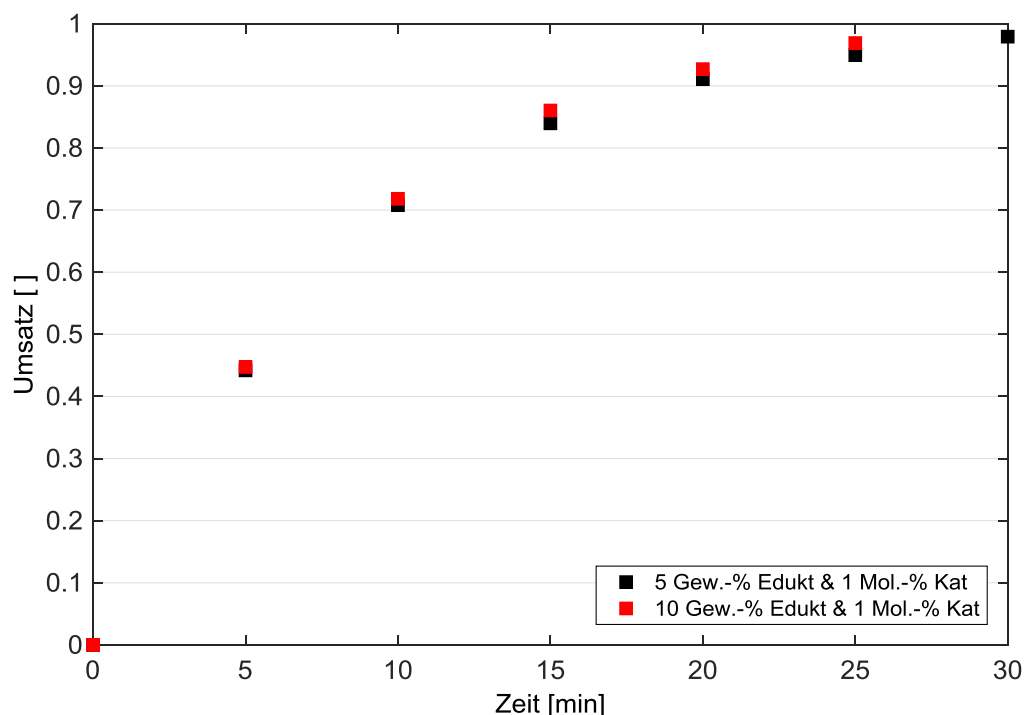


**Abbildung 19:** Vergleich der Edukt-Konzentration in Abhängigkeit der Zeit bei drei Rührerdrehzahlen (500 upm, 1000 upm und 1455 upm) bei 30 °C und 100 °C für eine Ethylcinnamatkonzentration von 10 Gew.-% und 1 Mol.-% Katalysatorkonzentration

Im Bereich tiefer Temperaturen ist kein Einfluss der Rührerdrehzahl auf die Hydrierungsgeschwindigkeiten zu erkennen, der Verlauf ist nahezu identisch. Durch die Verdopplung der Drehzahl von 500 auf 1000 upm im Bereich höherer Temperaturen, kann die Hydrierungsgeschwindigkeit um mehr als 50 % beschleunigt

werden. Wird die Drehzahl nochmals um 455 upm erhöht, verbessert sich die Hydrierleistung nur gering. Wie bereits bei der Bestimmung des  $k_{La}$ -Wertes gezeigt, hat die Rührerdrehzahl einen enormen Einfluss auf den Stoffübergang des Gases in die Flüssigkeit. Zudem begünstigt die Temperatur die Aktivität des Katalysators.

In Abbildung 20 ist die Umsatz-Zeit-Funktion bei 80 °C, 5 bar Wasserstoff und 1000 upm für eine Startkonzentration des Eduktes von 5 Gew.-% und 10 Gew.-% dargestellt. Die Einsatzmenge des Katalysators beträgt jeweils 1 Mol.-% bezogen auf das Edukt.



**Abbildung 20: Umsatz-Zeit Verlauf für Versuche bei 80 °C für 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Edukt. Einsatzmenge bei jeweils 1 Mol.-% Katalysator bezogen auf das Edukt.**

Die Startkonzentration bei gleichbleibender Einsatzmenge des Katalysators nimmt kaum einen Einfluss auf die Umsetzung des Eduktes.

Aus den dargestellten Ergebnissen wird zunächst eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Eduktes angenommen. Die Reaktion wird im Bereich niedriger



Temperaturen sowohl vom Druck, als auch von der Rührerdrehzahl wenig beeinflusst. Im Bereich höherer Temperaturen hingegen sind starke Veränderungen erkennbar, die mit Hilfe einer Reaktion erster Ordnung nicht korrekt beschrieben werden können. Es liegt offensichtlich eine Stofftransportlimitierung der Reaktion vor. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse modelliert und die Reaktionskinetik berechnet.

### 5.3.2 Modellierung der experimentellen Ergebnisse

Im Folgenden bezieht sich die Auswertung der Ergebnisse auf eine Edukt-Lösung mit 10 Gew.-% Edukt, 1 Mol.-% Katalysator, bezogen auf das Edukt und einer Rührerdrehzahl von 1000 upm. Druck und Temperatur werden variiert.

Mit Hilfe eines gewöhnlichen kinetischen Ansatzes erster Ordnung werden mit der Gleichung 5-3 die Geschwindigkeitskonstanten  $k$  bestimmt und anschließend nach Arrhenius (Gleichung 5-4), im Temperaturbereich von 30 °C bis 100 °C, die Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Stoßfaktor  $k_0$  berechnet.

$$\frac{dc_{EC}}{dt} = -r_{EC} = -k^{\#} c_{EC} \quad 5-3$$

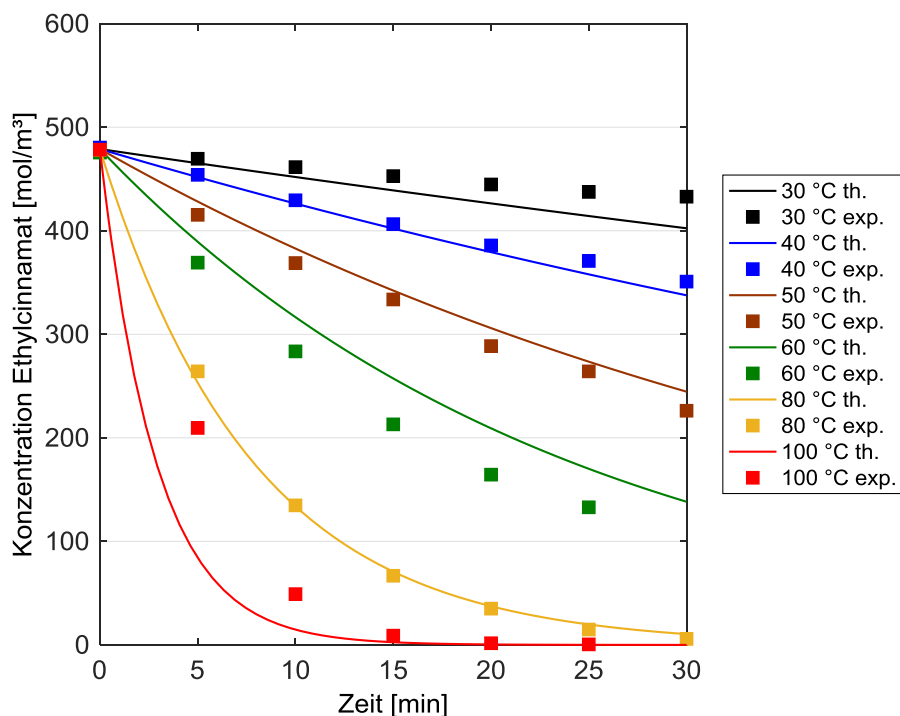
$$k^{\#} = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) c_{H_2} \quad 5-4$$

Unter der Annahme, dass die Konzentration des Wasserstoffes konstant ist und das Edukt eine Reaktionsordnung von 1 hat, ergibt sich folgender Stoßfaktor und folgende Aktivierungsenergie, anhand welcher der theoretische Verlauf der Konzentrationsabnahme des Eduktes modelliert werden kann.

**Tabelle 7: Auflistung des Stoßfaktors und der Aktivierungsenergie für eine Reaktion 1. Ordnung bezogen auf das Edukt für den gesamten Temperaturbereich (30 °C-100 °C)**

Temperaturbereich [°C]	Stoßfaktor $k_0$ [m³/(mol s)]	Aktivierungsenergie $E_A$ [J/mol]
30-100	$2,9 \cdot 10^5$	54999

Abbildung 21 zeigt die Edukt-Konzentration als Funktion der Zeit für die experimentell bestimmten Konzentrationen und die theoretisch berechneten Daten in einem Temperaturbereich von 30 bis 100 °C. Die Datenpunkte stellen die experimentell bestimmten Daten dar, der theoretisch berechnete Verlauf ist mit einer Linie dargestellt. Die unterschiedlichen Temperaturen werden durch die unterschiedlichen Farben gekennzeichnet.



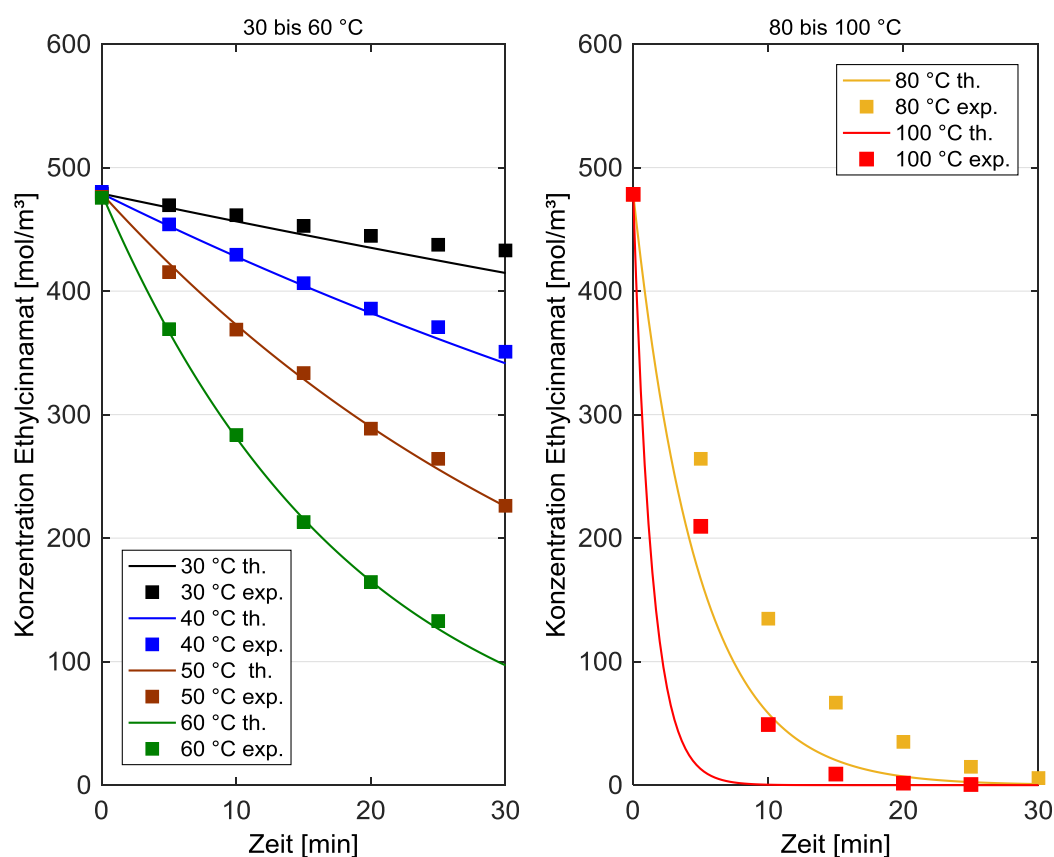
**Abbildung 21: Edukt-Konzentration über die Zeit für verschiedene Temperaturen: Datenpunkte stellen die experimentellen Daten dar, Linien die theoretisch berechneten Daten für die Annahme einer Reaktion 1. Ordnung**

Die berechneten Verläufe stimmen nicht mit den experimentell bestimmten Werten überein. Die Reaktion kann nicht durch eine Reaktion erster Ordnung über den gesamten Temperaturbereich beschrieben werden. Da die experimentellen Ergebnisse bereits auf eine Stofftransportlimitierung im Bereich höherer Temperaturen hinweisen, werden im nächsten Schritt der Stoßfaktor und die Aktivierungsenergie für den Temperaturbereich von 30 °C bis 60 °C berechnet und

erneut der theoretische Verlauf der Konzentrationsabnahme des Eduktes modelliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgelistet und in Abbildung 22 als Funktion der Zeit dargestellt. Die Datenpunkte beschreiben die experimentell bestimmten Werte, die Linie den theoretisch berechneten Verlauf. Die unterschiedlichen Temperaturen werden durch die unterschiedlichen Farben gekennzeichnet. Links ist der Temperaturbereich von 30 °C bis 60 °C aufgetragen, rechts von 80 °C bis 100 °C.

**Tabelle 8: Auflistung des Stoßfaktors und der Aktivierungsenergie für eine Reaktion 1. Ordnung bezogen auf das Edukt für den Temperaturbereich 30-60 °C**

Temperaturbereich [°C]	Stoßfaktor $k_0$ [m <sup>3</sup> /(mol s)]	Aktivierungsenergie $E_A$ [J/mol]
30-60	$3,21 \cdot 10^7$	67335



**Abbildung 22: Edukt-Konzentration über die Zeit für verschiedene Temperaturen: Datenpunkte stellen die experimentellen Daten dar, Linien die theoretisch berechneten Daten für die Annahme einer Reaktion 1. Ordnung**

Die theoretisch berechneten Konzentrationen für Temperaturen von 30 °C bis 60 °C verlaufen nahezu identisch zu den experimentell bestimmten Daten. Im Bereich niedriger Temperaturen kann die Reaktion durch einen Ansatz erster Ordnung bei 5 bar Wasserstoff sehr gut beschrieben werden. Für Temperaturen von 80 °C bis 100 °C hingegen ist die Abnahme der Edukt-Konzentration in den experimentellen Versuchen deutlich langsamer als der theoretisch berechnete Verlauf, was die Vermutung einer Stofftransportlimitierung bestätigt. Da die Reaktion nicht nur bei einem konstanten Druck betrachtet werden soll, muss dieser in die Modellierung mit einbezogen werden. Die Gleichung 5-3 wird durch die Konzentration des Gases erweitert. Anhand weiterer Modellierungen wird deutlich, dass eine Reaktionsordnung des Gases von 1 nicht angenommen werden kann. Durch eine Fehlerquadratsummenminimierung wird die Reaktion bezüglich des Gases zu einer Ordnung von 0,4 bestimmt. Mit diesem Ansatz kann der zeitliche Verlauf der Edukt-Konzentration für Temperaturen bis 60 °C und unterschiedliche Drücke berechnet werden, es fehlt aber die Betrachtung des Stofftransportes, der gerade bei hohen Temperaturen eine bedeutende Rolle spielt. Um die Stofftransportlimitierung für höhere Temperaturen in die Berechnung mit einzubeziehen, wird nicht nur das Edukt, sondern auch das Gas in der flüssigen Phase bilanziert (Gleichung 5-5 und Gleichung 5-6).

$$\frac{dc_{EC}}{dt} = -r_{EC} = -kc_{EC}c_{H_2}^n \quad 5-5$$

$$\frac{dc_{H_2}}{dt} = -r_{H_2} = -kc_{EC}c_{H_2}^n + k_L a (c_{H_2}^* - c_{H_2}) \quad 5-6$$

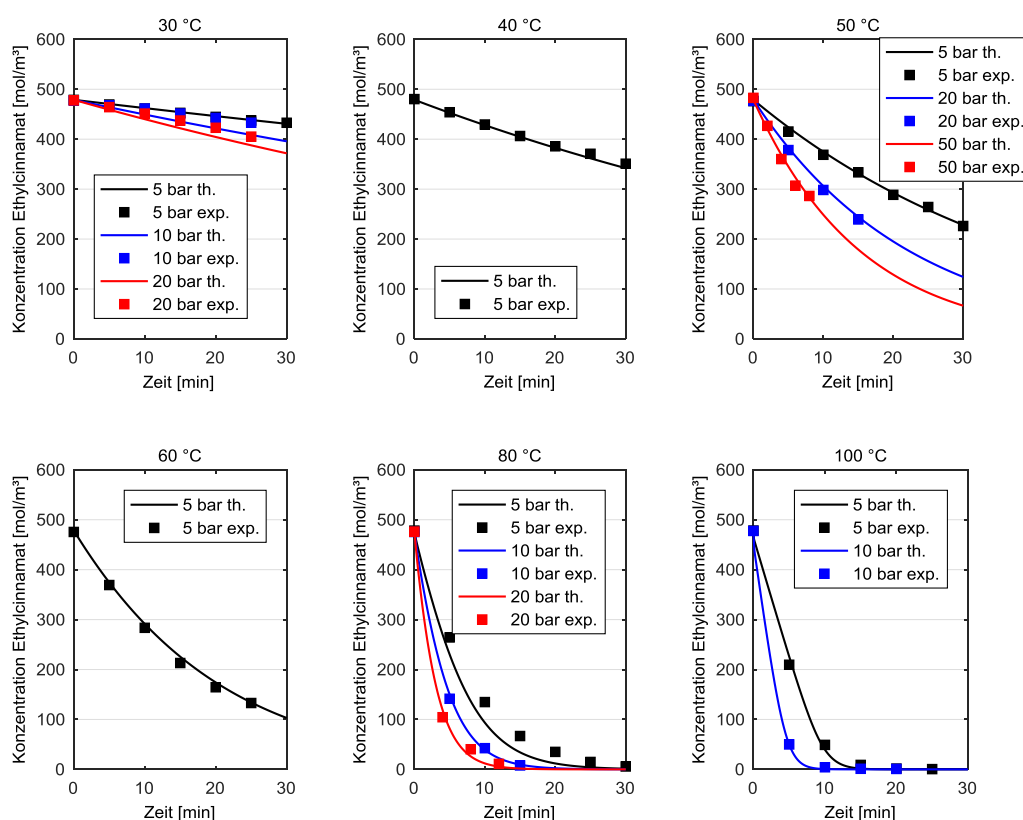
Durch den THF-Dampfdruck tritt ein Verdünnungseffekt auf, der sich auf die Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffes in der flüssigen Phase auswirkt. Der Wasserstoff-Partialdruck muss somit unter Berücksichtigung des THF-Dampfdrucks in die Gleichung 5-6 mit einbezogen werden.

Mit Hilfe dieses Modells werden der Stoßfaktor und die Aktivierungsenergie unter Verwendung der in Kapitel 5.1 bestimmten  $k_L a$ -Werten bestimmt und der theoretische Konzentrationsverlauf berechnet. Tabelle 9 listet die kinetischen Parameter auf. Abbildung 23 zeigt die resultierenden Ergebnisse im Vergleich zu den experimentell bestimmten Daten. Die Datenpunkte stellen die experimentell

bestimmten Daten dar, der theoretisch berechnete Verlauf ist mit einer Linie dargestellt. Unterschiedliche Drücke sind durch unterschiedliche Farben gekennzeichnet. Jede Temperatur wird in einer einzelnen Graphik dargestellt. Die Datenpunkte entsprechen jeweils den Mittelwerten der experimentellen Daten.

**Tabelle 9: Auflistung des Stoßfaktors und der Aktivierungsenergie für eine Reaktion**  
**1. Ordnung bezogen auf das Edukt und einer Reaktion 0,4 Ordnung bezogen auf das Gas**

Temperaturbereich [°C]	Stoßfaktor $k_0$ [m <sup>3</sup> /(mol s)]	Aktivierungsenergie $E_A$ [J/mol]
30-100	$6,5 \cdot 10^6$	65962



**Abbildung 23: Edukt-Konzentration über die Zeit für verschiedene Temperaturen und Drücke:**  
**Datenpunkte stellen die experimentellen Daten dar, Linien die theoretisch berechneten Daten**  
**für die Annahme einer Reaktion 1. Ordnung bezogen auf das Edukt und einer Reaktion**  
**0,4. Ordnung bezogen auf das Gas, unter Berücksichtigung der Stofftransportlimitierung bei**  
**höheren Temperaturen**

Die Ergebnisse für die Temperaturen 30 °C, 40 °C, 50 °C und 60 °C zeigen erneut eine Übereinstimmung der theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Konzentrationsverläufe. Die Stofftransportlimitierung kann mit Hilfe des volumenspezifischen Stoffübergangskoeffizienten bei höheren Temperaturen in die Berechnung mit einbezogen werden, sodass auch bei 80 °C und 100 °C die Kurven nahezu übereinander liegen. Die Berechnungen bei 5 bar und 80 °C nähern sich zwar den experimentell bestimmten Daten etwas an, stimmen aber nicht überein. Dies deutet auf einen Messfehler während der Experimente hin. Um die relativen Abweichungen darzustellen, sind in den nachfolgenden Abbildungen das Paritätsdiagramm für 80 °C sowie im Vergleich für 30 °C und 5 bar dargestellt. Weitere Paritätsdiagramme sind dem Anhang B zu entnehmen.

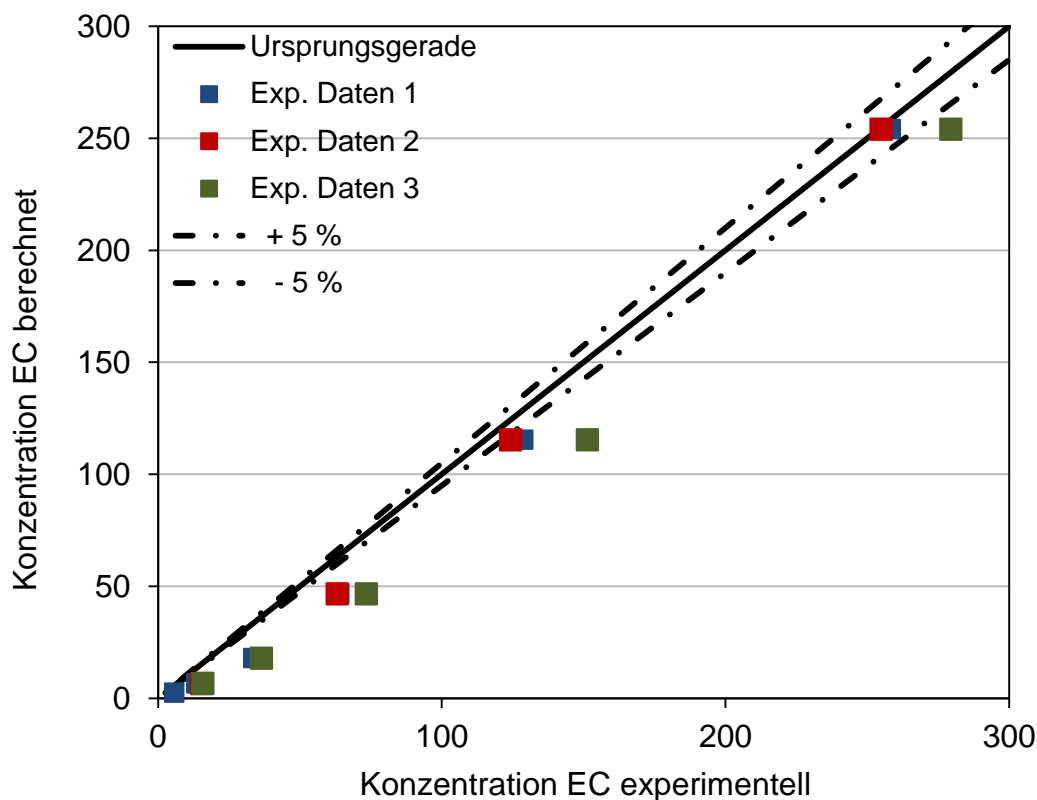


Abbildung 24: Paritätsdiagramm für die experimentell bestimmte Konzentration im Vergleich zur theoretisch berechneten Konzentration des Ethylcinnamat bei Reaktionsbedingungen von 80 °C und 5 bar

Es wird deutlich, dass die experimentell bestimmten Daten 3 leichte Abweichungen im Vergleich zu den Daten 1 und 2 aufweisen. Am Anfang der Reaktion sind die experimentell bestimmten Konzentrationen gleich der theoretisch berechneten Konzentration. Je weiter die Reaktion fortschreitet, desto größer werden die Abweichungen der experimentell bestimmten Daten, insbesondere der Daten 3. Dies erklärt die Abweichung des theoretisch berechneten Konzentrationsverlaufes im Vergleich zum Mittelwert der experimentell bestimmten Daten.

Nachfolgende Abbildung zeigt im Vergleich die Konzentrationen der experimentell bestimmten Daten und der theoretisch berechneten Werten bei Reaktionsbedingungen von 30 °C und 5 bar Wasserstoff. Die Abweichung ist kleiner 5 %.

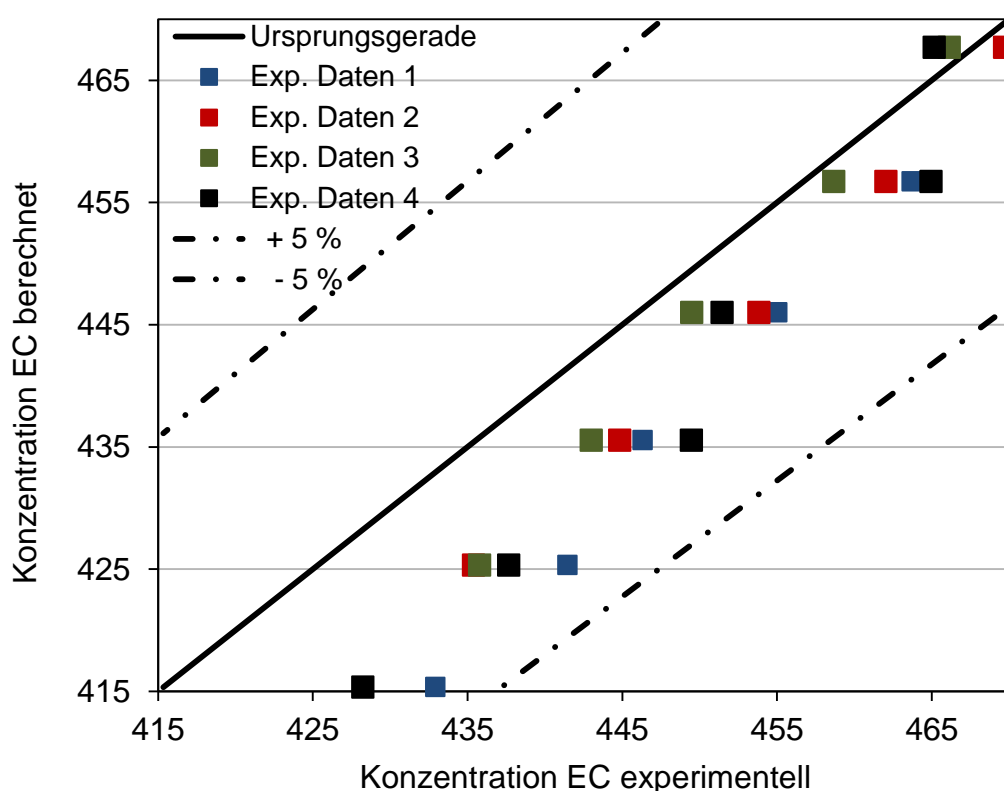


Abbildung 25: Paritätsdiagramm für die experimentell bestimmte Konzentration im Vergleich zur theoretisch berechneten Konzentration des Ethylcinnamat bei Reaktionsbedingungen von 30 °C und 5 bar

Zusammenfassend wird deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung von Ethylcinnamat sowohl durch Erhöhung des Druckes, als auch der Temperatur beschleunigt wird. Bis zu einer Temperatur von 100 ° sind durch Erhöhung der Temperatur und des Druckes sinnvolle Messungen durchführbar. Ab 100 °C bis 120 °C desaktiviert der Katalysator, sodass höhere Temperaturen den Reaktionsverlauf wiederum verlangsamen und bei weiterer Erhöhung die Reaktion zum Erliegen kommt. Eine Variation der Edukt-Startkonzentration bei unterschiedlichen Temperaturen bewirkt keine Veränderung des Umsatzes in Abhängigkeit von der Zeit. Auffällig jedoch ist der Einfluss der Rührerdrehzahl bei unterschiedlichen Temperaturen der Reaktionen. So ist im Bereich tiefer Temperaturen keine Veränderung der Konzentrationsabnahme des Eduktes durch Variation der Drehzahl erkennbar. Die Reaktion ist bei tiefen Temperaturen ausreichend langsam, sodass dies den limitierenden Schritt darstellt. Im Bereich hoher Temperaturen ist bei hoher Drehzahl die Umsetzung deutlich schneller als bei niedriger Drehzahl. Dies deutet auf eine Limitierung durch den Stofftransport und nicht durch die Reaktion hin. Durch Bilanzierung der flüssigen Phase hinsichtlich des Eduktes und des Gases konnte gezeigt werden, dass die Reaktion hinsichtlich des Eduktes sich zunächst im Bereich tiefer Temperaturen nach einer Reaktion erster Ordnung verhält. Die Stofftransportlimitierung im Bereich höherer Temperaturen kann mit Hilfe des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten  $k_L a$  beschrieben werden. Im Bereich tiefer Temperaturen liegt der THF-Dampfdruck bei 0,1 bar, sodass dieser keinen großen Einfluss auf die Konzentration des Gases und dessen Mischungsverhältnis hat. Im Bereich höherer Temperaturen steigt der Dampfdruck an, sodass bei 100 °C bereits ein THF-Dampfdruck von 2 bar erreicht wird. Es kommt zu einem Verdünnungseffekt, der sich auf die Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffes in der flüssigen Phase auswirkt.

Das Modell für den diskontinuierlichen Rührkessel, das in diesem Kapitel erfolgreich implementiert wurde, wird in einem weiteren Schritt auf ein kontinuierliches Strömungsrohr übertragen. Dies wird in Kapitel 6.4 vorgestellt.



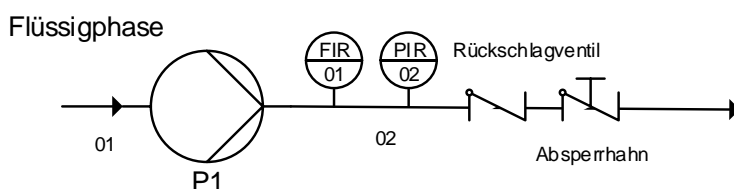
## 6 Aufbau einer kontinuierliche Laboranlage im Mikromaßstab

Um die Reaktion von einem diskontinuierlichen Rührkessel auf eine kontinuierliche Laboranlage im Mikromaßstab zu übertragen, wird zunächst eine Anlage entworfen, geplant, konstruiert und in Betrieb genommen. Im folgenden Kapitel werden zunächst der Aufbau und die Durchführung der Versuche erörtert. Anschließend folgen die Auswertung der Ergebnisse und die Modellierung.

### 6.1 Aufbau der Anlage

Für die Konstruktion einer Laboranlage zur kontinuierliche Förderung und Reaktionsdurchführung von Gas-Flüssig-Reaktionen wird zunächst aufgrund der Eigenschaften der Fluide und der Reaktion sowie der angestrebten Prozessbedingungen ein geeignetes Material für die Bestandteile der Anlage definiert. Weiter werden Konzepte ausgearbeitet, wie die jeweiligen Fluide gefördert, gemischt und nach der Reaktion wieder aufgetrennt werden. Sicherheitstechnische Maßnahmen werden getroffen und ein Prozessleitsystem für die Steuerung und Beobachtung der einzelnen Systemkomponenten programmiert. Nachfolgend wird der Aufbau der Anlage beschrieben.

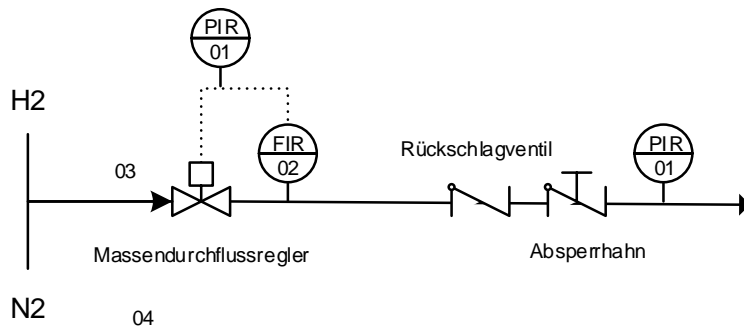
Die flüssige Phase wird mit einer Hochdruck-Dosierpumpe der Firma Wagner und einem nachgeschalteten Massendurchflussmesser aus einer stickstoffüberlagerten Eduktvorlage in die Anlage gepumpt. Abbildung 26 zeigt das zugehörige Fließbild.



**Abbildung 26: Schematische Darstellung der Flüssigkeitszufuhr in die Anlage**

Als Gas steht sowohl Stickstoff als auch Wasserstoff in 250 bar Hochdruckleitungen zur Verfügung und wird in fest installierten Modulen mit Hilfe von Druckminderer auf einen definierten Vordruck gedrosselt. Mit dem eingestellten Druck wird das Gas

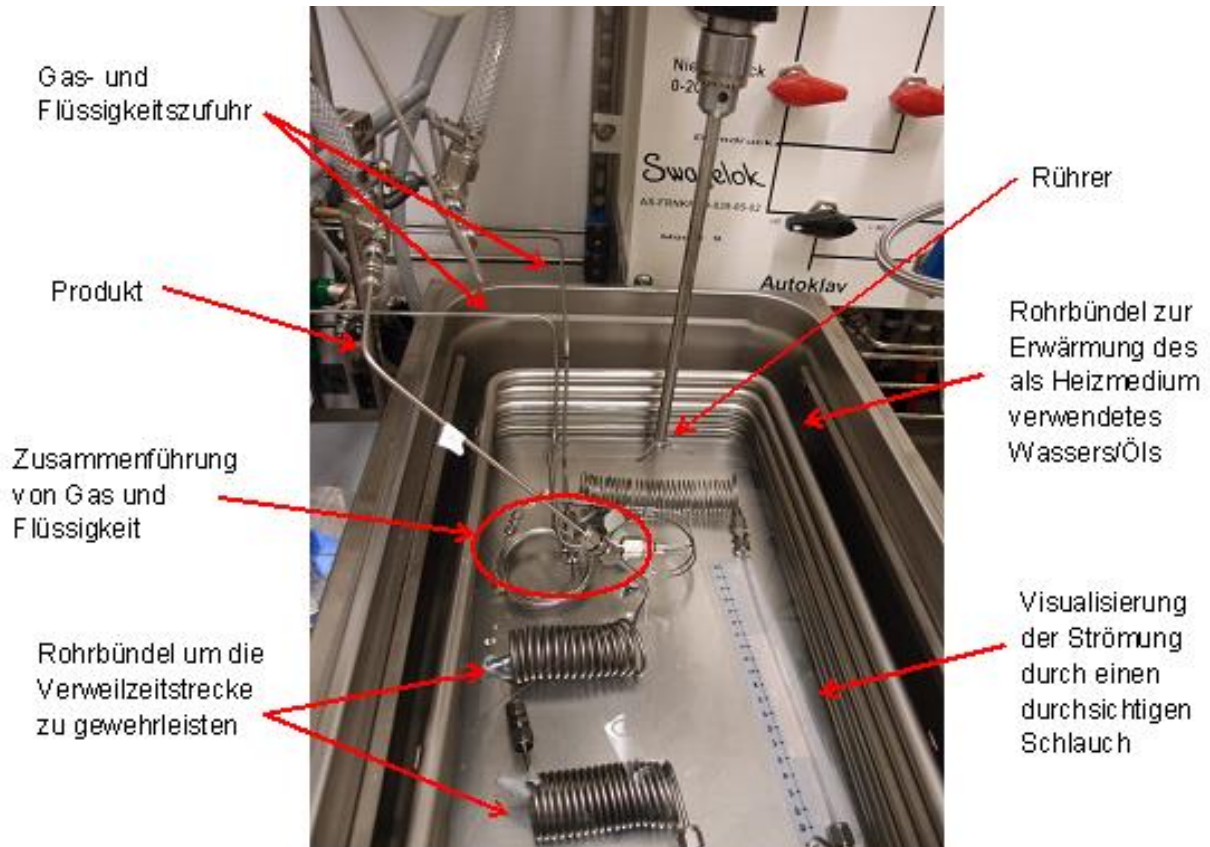
anschließend über einen digitalen Massendurchflussregler in die Anlage geleitet (Abbildung 27). Zur Auswahl stehen zwei unterschiedliche Regler mit Messbereichen von 1-50 mln/min und 0,28-14 ln/min.



**Abbildung 27: Schematische Darstellung der Gaszufuhr in die Anlage**

Die Massendosierung der Flüssigkeits- und Gasphase wird über das Prozessleitsystem eingestellt und kontrolliert. Die Pumpe, das Dosiermodul und die Massendurchflussregler und -messer sind mit nahtlosen Edelstahlrohren, mit einem Außendurchmesser von 3 mm und einer Wandstärke von 0,7 mm, verschraubt. Über einen Drucksensor, der hinter den Massendurchflussreglern in der Gasleitung verschraubt ist, wird der Druck gemessen und im Prozessleitsystem angezeigt und kontrolliert. Wird ein festgelegter Alarmwert überschritten, wird die Gas- und Flüssigkeitszufuhr über das Prozessleitsystem automatisch gestoppt und der Prozess abgebrochen. Ein Neustart erfolgt nur manuell durch den Bediener nach Rücksetzung des Alarms. Nach dem Drucksensor ist eine Berstscheibe eingebaut, die bei unerwartetem Überdruck das System druckentlastet. Das Gas und die flüssige Phase werden weiter durch nahtlose Edelstahlrohre (3 mm Außendurchmesser) in ein Wärmebad geleitet. Das Bad kann mit Wasser sowie mit Öl befüllt und auf Betriebstemperatur erwärmt werden. Dies erfolgt mit Hilfe einer Rohrschlange und einem Thermostat. Das Thermostat ist mit dem Prozessleitsystem verbunden, sodass die Temperaturführung gesteuert und kontrolliert werden kann. Zur Wärmeverteilung innerhalb des Bades wird ein Rührer verwendet. In dem Wärmebad werden die Gas- und Flüssigkeitsphase in einem Reaktor zusammengeführt und mit Hilfe verschieden langer Rohrbündel für eine definierte Verweilzeit zur Reaktion gebracht. Um bei unterschiedlichen Verweilzeiten im Reaktor die Ergebnisse sinnvoll vergleichen zu können, muss die Reaktion definiert

gestoppt werden. Dies erfolgt durch eine Wasserkühlung im Anschluss an das Wärmebad. Abbildung 28 zeigt das Wasserbecken inklusive einem Beispielaufbau eines Reaktors.



**Abbildung 28: Wasserbecken mit Rohrbündel zur Erwärmung des Wassers/Öls und Beispiel eines Reaktors**

Nach definiertem Stoppen der Reaktion wird über ein Dreiwegeventil die Probe in einer Probeentnahmestelle gezogen. Die restliche Reaktionslösung wird weiter in einen Autoklav geleitet, wo sich das Gas und die Flüssigkeit voneinander trennen. Die Flüssigkeit verbleibt im Autoklaven bis der Versuch beendet ist, das Gas wird am Ende über ein Mikrodosierventil in die Abluft abgegeben. Da der Autoklav die gesamte Zeit unter Druck steht, muss auch hier ein Sicherheitsventil eingebaut sein. Zudem ist ein weiterer Drucksensor im Autoklaven eingebaut, der auch mit dem Prozessleitsystem überprüft werden und ggf. den Alarm starten kann. Der Gesamtdruck der Anlage wird händisch über das Mikrodosierventil des Gasauslasses am Autoklaven geregelt. Der Aufbau ist in Abbildung 29 schematisch dargestellt.

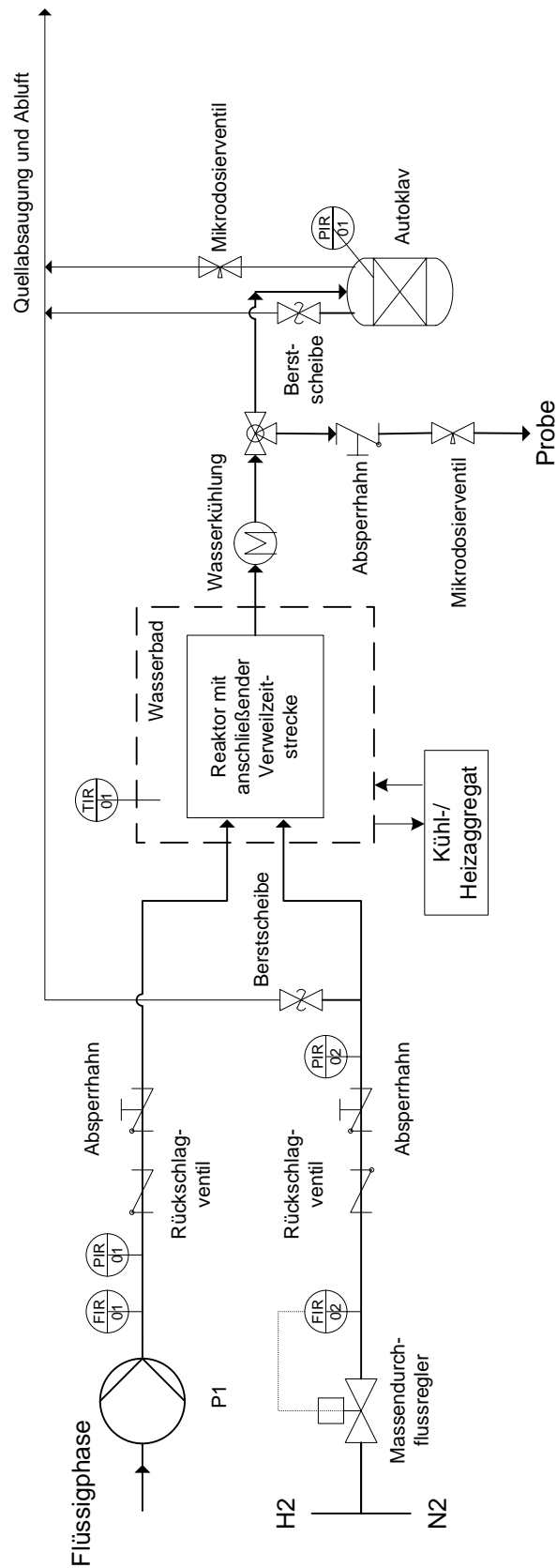


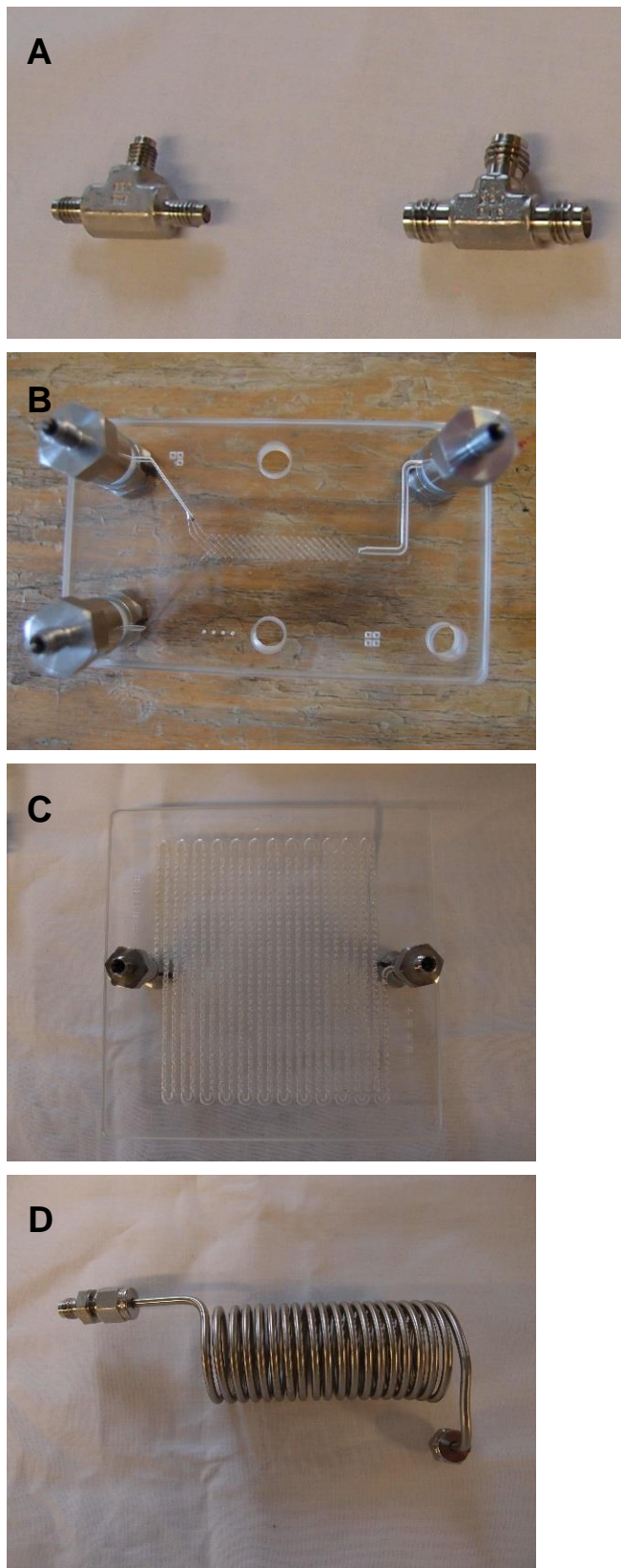
Abbildung 29: Schematisches Fließbild der kontinuierlichen Anlage

Anfangs wurde der Druck nicht am Ende der Anlage geregelt, sondern durch ein Nadelventil unmittelbar nach der Probeentnahmestelle. Durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Fluide beim Durchströmen des Ventils kommt es jedoch zu enormen Schwankungen des Druckes. Des Weiteren wurde die Probe direkt durch Öffnen des Dreiwegeventils entnommen. Dies ist bei einem Druck bis 3 bar realisierbar, bei höherem Druck treten enorme Druckschwankungen, bedingt durch einen kurzen starken Druckabfall während der Probeentnahme, auf und die Probe schießt unkontrollierbar aus der Leitung in das Probefläschchen. Durch Öffnen des Dreiwegeventils wird die Probe beim Probenzug daher zunächst in ein definiertes Rohrvolumen eingelassen und das Ventil wieder geschlossen. Anschließend wird die Probe durch ein weiteres Ventil in ein Rohr mit größerem Durchmesser abgelassen. Durch die Querschnittserweiterung wird der Druck abgesenkt. Die Probe kann nun mit einem Mikrodosierventil sicher in Probeflaschen abgefüllt werden. Während der Inbetriebnahme sind mehrere Aufbauten stetig optimiert worden, bis schlussendlich der hier vorgestellte Aufbau resultierte. Diese sind im Anhang C zu finden.

Wie bereits in Kapitel 2.2 erörtert, entstehen in Strömungsrohren durch Variation der Fluidvolumenströme unterschiedliche Strömungsregime. Um erste Aussagen über das Mischen der Phasen und die Einstellung der Volumenströme treffen zu können, wird der Reaktor aus unterschiedlichen Mischern und Rohrbündeln zur Verlängerung der Verweilzeit zusammengesetzt, die nachfolgend aufgelistet sind.

- T-Stück 3 mm aus Edelstahl der Firma Swagelok
- T-Stück 1/16" aus Edelstahl der Firma Swagelok
- Mikromischer Typ D-X aus Glas mit 0,06 ml Volumen der Firma Little Things Factory
- XXL-ST-02 Mikroreaktor aus Glas mit 8 ml Volumen und 3000 mm Länge der Firma Little Things Factory
- PFA-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 1 mm und 1,6 mm (Länge variabel) der Firma Bola
- Edelstahlrohre mit einem Innendurchmesser von 1 mm und 1,6 mm (Länge variabel) der Firma Swagelok

Der Mischer und der Mikroreaktor aus Glas sind nur bei sehr geringem Druck einsetzbar, der PFA-Schlauch hält bei Temperaturen bis 100 °C etwa 14 bar aus. Die Edelstahlverrohrung kann bei Drücken bis zu 500 bar verwendet werden.



**Abbildung 30: A: T-Stücke (3 mm und 1/16“) aus Edelstahl, Swagelok; B: Mikromischer Typ D-X aus Glas, Little Things Factory; C: XXL-ST-02 Mikroreaktor aus Glas, Little Things Factory; D: Rohrbündel aus Edelstahl, Swagelok**

---

## 6.2 Vorbereitung und Durchführung der Experimente

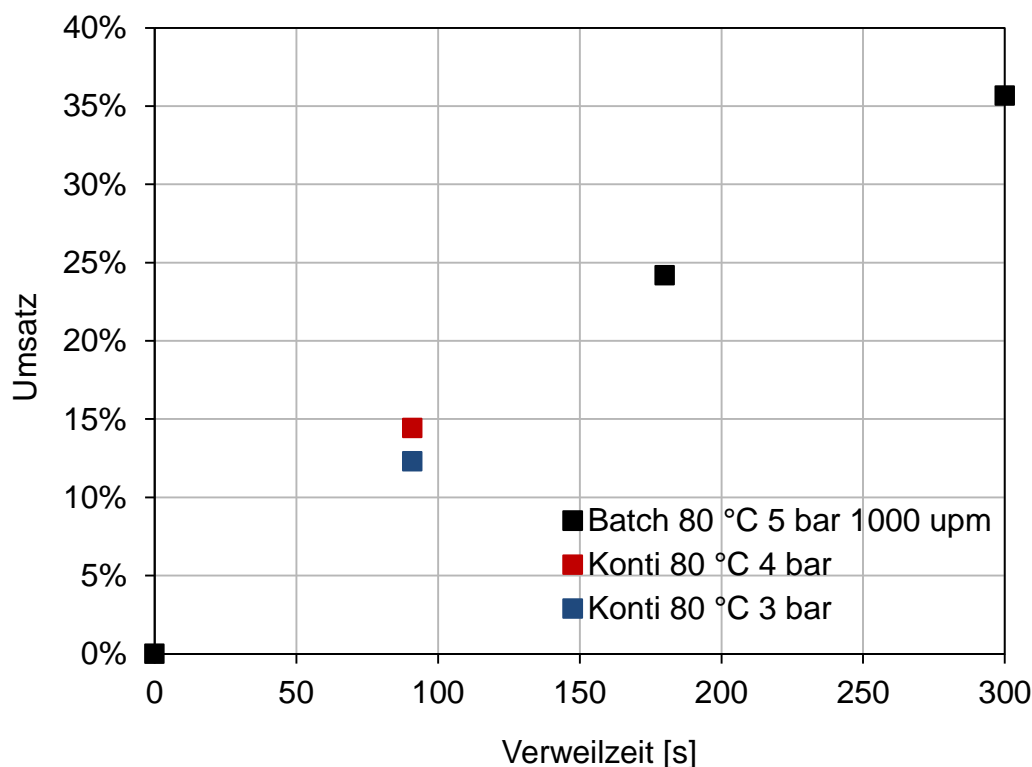
Vor jedem Experiment wird die Anlage mit Stickstoff inertisiert und ein Dichtigkeitstest durchgeführt. Während des Dichtigkeitstests wird das Edukt vorbereitet. Dies erfolgt wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben. Zu Beginn eines Experimentes wird die Anlage zunächst mit THF und Stickstoff gespült und auf den gewünschten Betriebsdruck gebracht. Anschließend wird das THF durch das inerte Edukt ersetzt. Erreicht das Edukt den Reaktor, wird der Gasstrom von Stickstoff auf Wasserstoff umgeschaltet und die Reaktion kann gestartet werden. Die Probeentnahme erfolgt jeweils nach einer Wartezeit, die der 5-fachen Verweilzeit entspricht, um einen stationären Zustand zu gewährleisten.

Die Versuche werden bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 100 °C, 5 bar bis 10 bar Wasserstoffdruck, 10 Gew.-% Ethylcinnamat in Tetrahydrofuran mit einer 1 Mol.-% Katalysatorkonzentration bezogen auf das Edukt durchgeführt. Es werden Kombinationen aus unterschiedlichen Mischern und Verweilzeitstrecken getestet. Die Beurteilung des Strömungsregimes erfolgt, sofern möglich, optisch. Durch die Probennahme wird die Edukt und Produktkonzentration bestimmt. Nachfolgend wird die Auswertung der Experimente beschrieben.

## 6.3 Auswertung der Experimente

Die aufgebaute Anlage wird zunächst drucklos und bei Raumtemperatur mit einem 3 mm T-Stück als Mischer und einem 2 m PFA-Schlauch als Verweilzeitstrecke in Betrieb genommen. Die Volumenströme der flüssigen Phase variieren zwischen 1 ml/min und 10 ml/min, die der Gasphase zwischen 1 l/min und 30 l/min. Es wird schnell deutlich, dass unter diesen Bedingungen kein Umsatz des Eduktes erfolgt. Der maximale Umsatz, der hier erreicht wird beträgt etwa 2 % und kann nicht reproduziert werden. Optisch ist eine Aneinanderreihung von Flüssigkeit- und Gasphase in unregelmäßigen Abständen im PFA-Schlauch zu beobachten. Um die Durchmischung zu verbessern, wird in nächsten Schritt dem 3 mm T-Stück anstelle des PFA-Schlauches ein XXL-ST-02 Verweiler der Firma LTF nachgeschaltet. Dieser verfügt über statische Mischelemente in der Verweilzeitstrecke, wodurch die Entmischung der Phasen minimiert werden soll. Diese Versuche werden bei 50°C und Drücken zwischen 2 bar und 4 bar durchgeführt. Des Weiteren wird vor dem 3 mm T-Stück ein 2 m langes Rohrbündel aus Edelstahl eingebaut, um die

Eduktlösung vor der Reaktion ausreichend zu temperieren. Der maximale Umsatz, der erreicht wird, beträgt 2,8 %, bei relativ langer Verweilzeit. Optisch ist keine deutliche Vermischung der Phasen im Verweiler zu erkennen. Mit selbigem Aufbau wird der Versuch bei 80 °C wiederholt. Der Druck liegt zwischen 2 bar und 4 bar. Durch die Temperaturerhöhung werden Umsätze von bis zu 12,3 % bei 3 bar und 14,4 % bei 4 bar erreicht. Das System wird merklich von der Temperatur und dem Druck beeinflusst. Abbildung 31 zeigt den Umsatz zum Zeitpunkt der angegebenen Verweilzeit im Reaktor im Vergleich zum Umsatz des Eduktes im diskontinuierlichen Reaktor bei 80 °C. Das Volumenstromverhältnis von Gas zu Flüssigkeit beträgt 20:1.



**Abbildung 31: Vergleich der ermittelten Umsätze für die Reaktion im kontinuierlichen Mikroreaktor und dem Umsatz in einem Batch-Reaktor bei gleicher Temperatur und Zusammensetzung des Eduktes**

Die Ergebnisse zeigen, dass der Umsatz im kontinuierlichen Reaktor bei 4 bar vergleichbar mit dem Umsatz ist, der im diskontinuierlichen Reaktor bei 80 °C und 5 bar erreicht wird. Anstelle eines T-Stückes wird als nächstes der Mikromischer aus Glas Typ D-X der Firma LTP untersucht. Die Versuche werden bei 80 °C durchgeführt. Auch hier ist vor dem Mischer ein Rohrbündel zur Erwärmung des



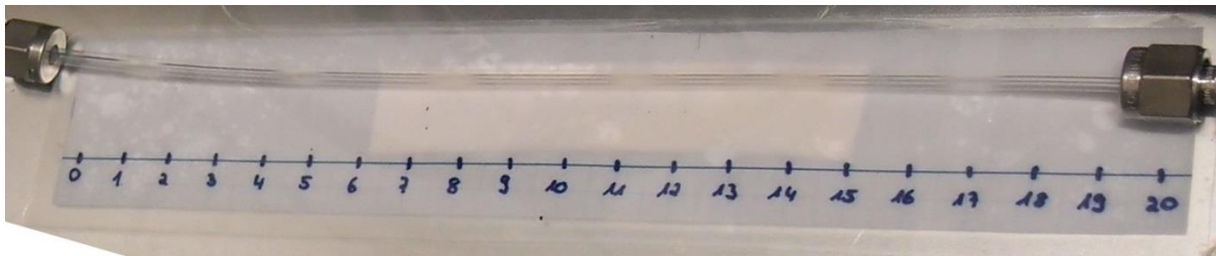
Eduktes eingebaut. Die Verweilzeitstrecke nach dem Mischer variiert zwischen 0,5 m und 1,5 m. Die Verweilzeitstrecke ist dementsprechend kürzer und es werden nur Umsätze von 4 % erreicht. Der Umsatz gleicht dem Umsatz in einem Batch-Reaktor ebenfalls. Die Versuche mit den jeweiligen Parametern sind in Anhang C gelistet.

Aufgrund der Glasbauteile ist eine Druckerhöhung während der Reaktion nur begrenzt möglich. Da die Anlage später auch für Reaktionen im Hochdruckbereich ausgelegt werden soll, ist die Verwendung von Glas nicht realisierbar. In den weiteren Versuchen werden zwei unterschiedliche T-Stücke als Mischer und Edelstahlverrohrungen sowie PFA-Schläuche als Rohrbündel zur Verlängerung der Verweilzeit eingesetzt. Durch den PFA-Schlauch kann das Strömungsregime optisch bei Drücken bis zu 14 bar beobachtet werden. Das Strömungsregime spielt für den Stofftransport eine entscheidende Rolle und wird daher genauer untersucht. Zunächst werden bei Raumtemperatur und 5-10 bar verschiedene Volumenströme eingestellt und die Strömung beobachtet. Anschließend wird das Wasserbad auf 50 °C erhitzt und die selbigen Volumenströme werden eingestellt.

Bei Verwendung eines 3 mm T-Stücks mit anschließendem Rohrbündel aus PFA-Schlauch zur Verlängerung der Verweilzeit im Wasserbad wird die Vermischung der Phasen deutlich durch die Variation der Volumenströme beeinflusst. Ist der Volumenstrom der Flüssigkeit höher als der des Gases, so wird keine Mischung der Phasen beobachtet, der Umsatz liegt bei 0 %. Mit Erhöhung des Volumenstroms des Gases bei gleichbleibendem Volumenstrom der Flüssigkeit kommt es zunächst zu einer unregelmäßigen Verteilung von Gas- und Flüssigkeitsblasen, ein einheitliches Strömungsregime stellt sich jedoch nicht ein. Ist der Gasvolumenstrom größer als der Volumenstrom der Flüssigkeit, so werden unterschiedliche Strömungsregime sichtbar, die zunächst jedoch nicht reproduzierbar sind. Bei einer Einstellung von 6 ml/min Gas und 2 ml/min Flüssigkeit konnte beispielsweise eine unregelmäßig auftretende Propfenströmung beobachtet werden, die aber nicht konstant reproduziert werden konnte.

Durch das Austauschen des 3 mm T-Stücks mit einem 1/16" T-Stück verändert sich die Vermischung der Phasen deutlich. Die Durchmischung der Phasen verbessert sich und die Blasendurchmesser der Gas- und Flüssigkeitsblasen werden kleiner. Die Umsätze dieser Versuche lagen bei maximal 10 %, das einmalige Erreichen von 40 % konnte nicht reproduziert werden. Da die Benetzung der Wand ein weiterer

wichtiger Einflussfaktor auf das Strömungsregime darstellt, werden im nächsten Schritt die Rohrbündel aus PFA-Schlauch durch Edelstahlverrohrungen ersetzt. Um dennoch eine Aussage über das Strömungsregime treffen zu können wird ein 200 mm langer Sichtschlauch in die Verweilzeitstrecke eingebaut. Dieser ist bei Temperaturen von 100 °C bis maximal 14 bar druckfest. Um optisch eine Aussage über die Größe der jeweiligen Blasen treffen zu können, ist der Schlauch zusätzlich mit einer Längenskala versehen (Abbildung 32).



**Abbildung 32: PFA-Schlauch zur Beobachtung der Strömungsregime**

Wie in Kapitel 5.3 bereits gezeigt, weist die Umsetzung von Ethylcinnamat bei einem Druck von 5 bar und 100 °C im diskontinuierlichen Rührkessel enorme Stofftransportlimitierungen auf, sodass diese Betriebsparameter für die nächsten Versuche eingestellt werden. Der Volumenstrom der flüssigen Phase wird zwischen 1 und 2 ml/min variiert, der Gasvolumenstrom zwischen 5 und 40 mln/min. Die Länge der Verweilzeitstrecke ab dem Mischer bis zur Wasserkühlung beträgt 6,2 m und 10 m. Die Probeentnahme erfolgt nach einer Wartezeit, die der 5-fachen Verweilzeit entspricht, der Aufbau ist in Abbildung 33 dargestellt.



Abbildung 33: Ölbad mit Mischer und Verweilzeitschleifen

Zunächst wird das Strömungsregime bei unterschiedlichen Volumenstromverhältnissen beobachtet. Bei einem Gasvolumenstrom von 5 mln/min und einem Volumenstrom der flüssigen Phasen von 1 ml/min entsteht eine Blasenströmung. Diese bleibt bei Verdoppelung des Volumenstromes der flüssigen Phase von 1 ml/min auf 2 ml/min erhalten und ist beispielhaft in Abbildung 34 dargestellt. Auch die Erhöhung des Gasvolumenstroms von 5 mln/min auf 10 mln/min zeigt keine wesentliche Veränderung der Strömungsregime.



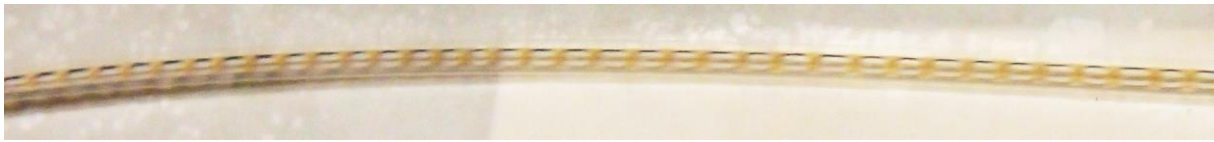
**Abbildung 34: Blasenströmung bei einem Verhältnis von Gas zu Flüssigkeit 5 mln/min zu 2 ml/min**

Eine Erhöhung des Gasvolumenstroms von 10 mln/min auf 15 mln/min bei sowohl 1 ml/min als auch 2 ml/min Flüssigkeitsstrom ändert sich das Strömungsregime von der Blasenströmung zur Pfropfenströmung. Die Abstände zwischen den Gasblasen sind unregelmäßig und auch die Durchmesser der Gasblasen schwanken stark. Dies ist in Abbildung 35 gezeigt.



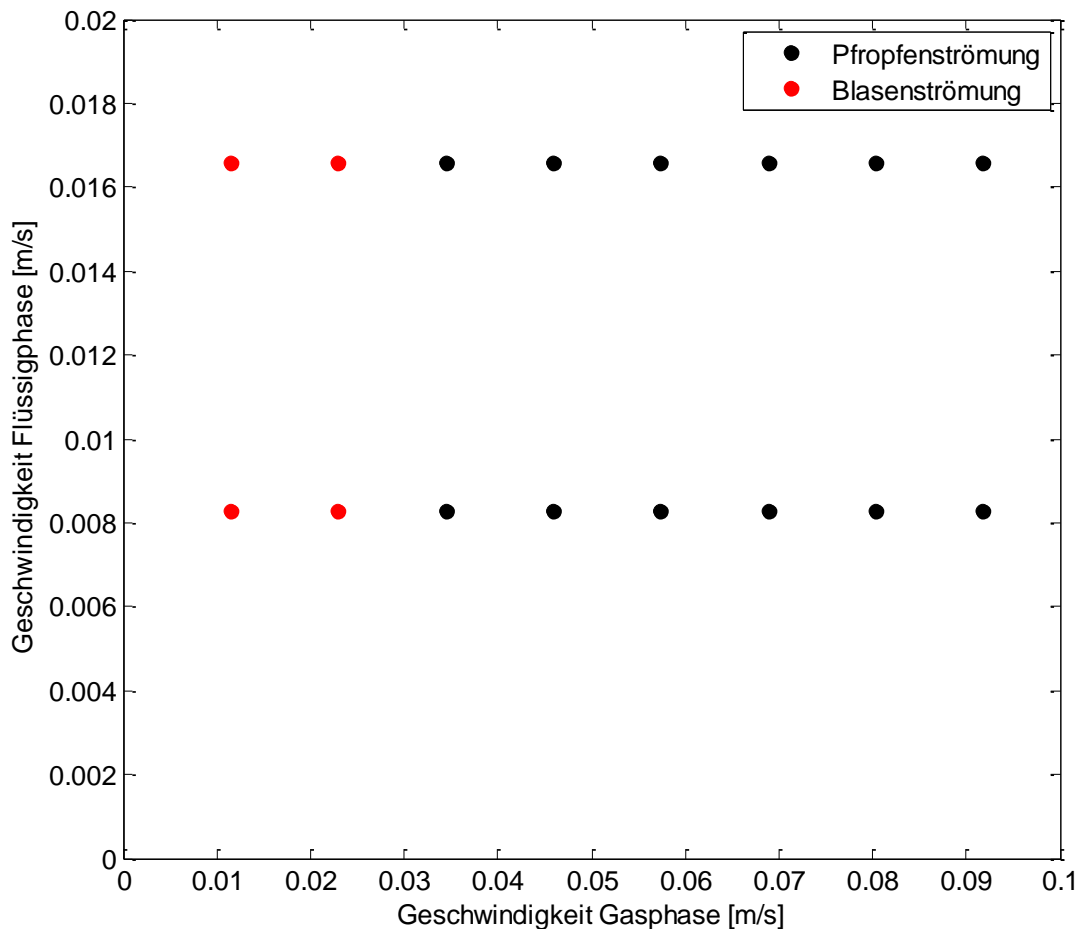
**Abbildung 35: Unregelmäßige Pfropfenströmung bei einem Verhältnis von Gas zu Flüssigkeit 15 mln/min zu 2 ml/min**

Durch Erhöhung des Gasvolumenstroms auf 20 mln/min bei gleichbleibenden Volumenströmen von 1 und 2 ml/min der flüssigen Phase stellt sich ein einheitliches Strömungsregime ein: die Pfropfenströmung. Die Gasblasen sind gleich groß und haben einen gleichmäßigen Abstand zueinander. Abbildung 36 zeigt dieses Strömungsregime.



**Abbildung 36: Pfropfenströmung bei einem Verhältnis von Gas zu Flüssigkeit 20 ml/min zu 2 ml/min**

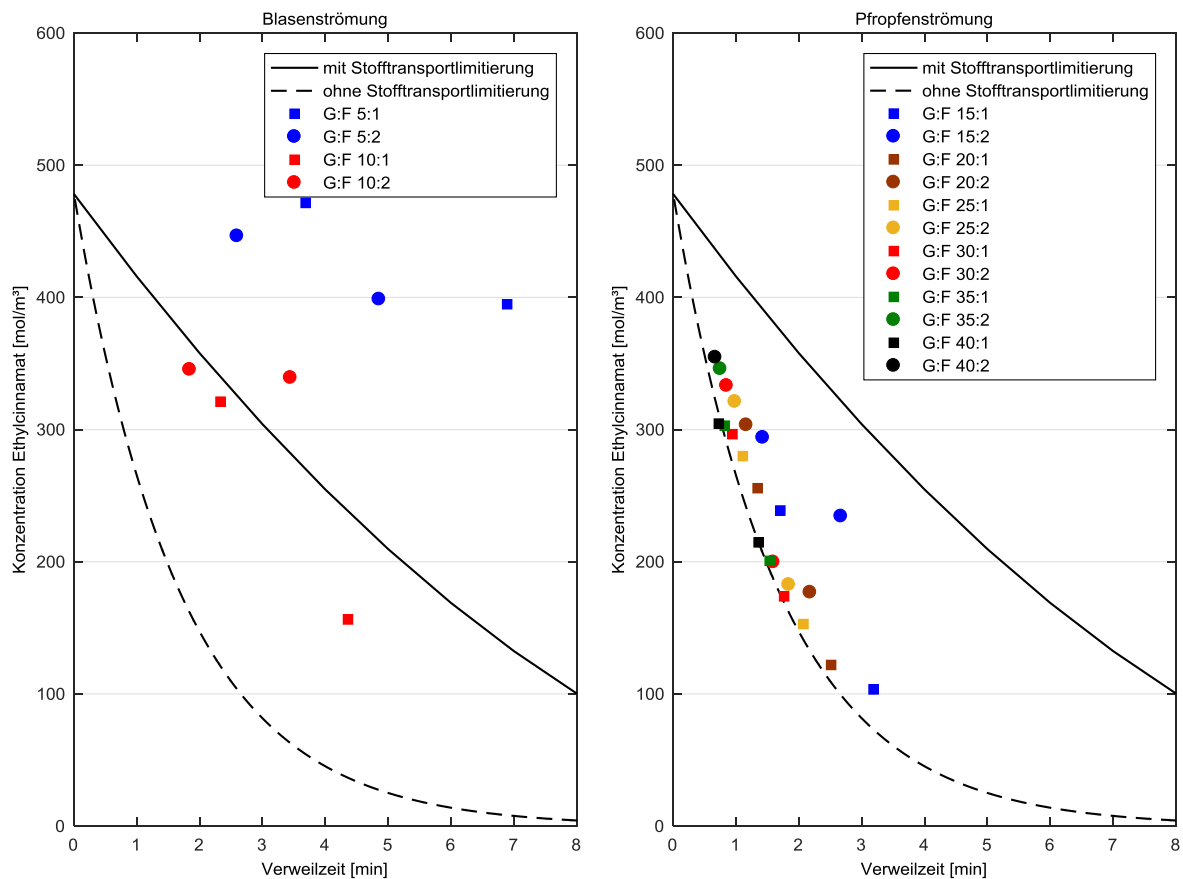
Bei weiterer Erhöhung des Gasvolumenstroms, unabhängig von den beiden Volumenströmen der Flüssigkeit, kann diese Pfropfenströmung zunächst erhalten werden. Ab einem Gasvolumenstrom von 35 ml/min und einem Volumenstrom der Flüssigkeit von 2 ml/min wird die Strömung unregelmäßig und die Blasen koaleszieren. Mit einem Volumenstrom von 1 ml/min der Flüssigkeit ist keine Unregelmäßigkeit zu beobachten. Zusammenfassend ist das Strömungsbild dieser Versuche in Abbildung 37 dargestellt. Die roten Datenpunkte repräsentieren die Blasenströmung, die schwarzen Punkte die Pfropfenströmung. Dargestellt sind die jeweiligen Gasgeschwindigkeiten und Geschwindigkeiten der flüssigen Phase umgerechnet in m/s. Es ist auffällig, dass unabhängig von der Geschwindigkeit der flüssigen Phase ab einer Gasgeschwindigkeit von 0,03 m/s die Pfropfenströmung in diesem System erreicht werden kann.



**Abbildung 37: Strömungsbild der durchgeführten Versuche: Geschwindigkeit der flüssigen Phase in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit, die roten Datenpunkte stehen für die Blasenströmung, die schwarzen Datenpunkte für die Pfropfenströmung**

Neben der Untersuchung der Strömungsregime wird ebenfalls die Umsetzung des Ethylcinnamats analysiert. Hierzu werden die Umsatz-Zeit-Verläufe in Abhängigkeit der Verweilzeitstrecke des Reaktors und den Volumenströmen der beiden Fluide untersucht. Die Verweilzeitstrecke wird zwischen 6,2 m und 10 m variiert, der Gasvolumenstrom zwischen 5 ml/min und 40 ml/min und der Volumenstrom der Flüssigkeit zwischen 1 ml/min und 2 ml/min. Ausgehend von den Ergebnissen des Umsatzes der Reaktion in einem diskontinuierlichen Rührkessels (siehe Kapitel 5) und dessen Stofftransportlimitierung bei 100 °C und 5 bar werden die Umsätze des Ethylcinnamats in der kontinuierlichen Mikroreaktionsanlage mit diesen verglichen. Dies ist in Abbildung 38 dargestellt. Die durchgezogene schwarze Linie repräsentiert

den realen Konzentrationsverlauf des Eduktes in einem diskontinuierlichen Rührkessel mit vorliegender Stofftransportlimitierung. Die schwarz gestrichelte Linie stellt den theoretisch berechneten Konzentrationsverlauf des Eduktes ohne Stofftransportlimitierung dar. Die mit der kontinuierlichen Mikroreaktionsanlage produzierten Edukt-Konzentrationen bei unterschiedlichen Volumenstromverhältnissen und Verweilzeitstrecken und den daraus resultierenden Strömungsregimen werden durch Datenpunkte dargestellt.



**Abbildung 38: Konzentrationsverlauf des Ethylcinnamats als Funktion der Zeit: Vergleich der experimentellen Daten aus dem diskontinuierlichen Rührkessel und der Mikroreaktionsanlage bei einer Temperatur von 100 °C und einem Druck von 5 bar**

Bei geringen Gasvolumenströmen (5 und 10 ml/min) wird in dem Strömungsrohr eine Blasenströmung beobachtet. Wie aus der Abbildung links deutlich wird, spiegelt sich dies auch in den umgesetzten Edukt-Konzentrationen wieder. Die umgesetzte Edukt-Konzentration in der Mikroreaktionsanlage zum Zeitpunkt x ist geringer als die gemessenen Werte im diskontinuierlichen Reaktor. Auffällig ist, dass durch die



Erhöhung des Gasvolumenstroms von 5 ml/min auf 10 ml/min optisch keine Veränderung des Strömungsregimes beobachtet werden konnte, der Umsatz jedoch ansteigt. So werden bei Gas zu Flüssigkeitsvolumenstromverhältnissen von 5:1 und 5:2 deutlich geringere Umsätze erreicht. Bei Verhältnissen von 10:1 und 10:2 werden annähernd die experimentellen Umsätze im diskontinuierlichen Reaktor mit Stofftransportlimitierung erreicht. Bei weiterer Erhöhung des Gasvolumenstroms auf 15 ml/min bis zu 40 ml/min ändert sich das Strömungsregime von der Blasenströmung zur Pfropfenströmung. Dies wird auch in den Versuchsergebnissen der Mikroreaktionsanlage deutlich. In der Abbildung 38 rechts ist zu sehen, dass die Umsetzung des Ethylcinnamats im Strömungsrohr deutlich höher als im diskontinuierlichen Rührkessel ist. Bei einem Gasvolumenstrom von 15 ml/min wird optisch eine unregelmäßige Pfropfenströmung beobachtet. Die Umsetzung ist jedoch weitaus besser als im diskontinuierlichen Rührkessel. Wird der Gasvolumenstrom weiter erhöht und stellt sich eine regelmäßige Pfropfenströmung ein, so werden Umsätze nahe der berechneten Umsätze ohne Stofftransportlimitierung erreicht. Durch dieses Strömungsregime wird die spezifische Phasengrenzfläche erhöht, Diffusionslängen und Reaktorvolumen minimiert und die Mischeffizienz deutlich verbessert. Der Stoffaustausch wird intensiviert. Durch die Verringerung der Flüssigkeitsgeschwindigkeit nimmt die Flüssigkeitsfilmdicke ab und der Stoffaustausch wird intensiviert. Die Ergebnisse zeigen, dass das Umsetzen der Reaktion in der Mikroreaktionsanlage die Stofftransportlimitierung, die im diskontinuierlichen Rührkessel auftritt, vermindert und diese nahezu vollständig überwunden werden kann. Der Einsatz einer solchen Anlage ist von daher sinnvoll. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse, dass die in dieser Arbeit vorgestellte Reaktion, eine katalysierte Hydrierung von Ethyl-3-Phenyl-2-Propenoate zu 3-Phenyl-Propionsäure-Ethyl-Ester prinzipiell als Testreaktion für die Bewertung eines unbekannten Mikroreaktors geeignet ist.

Um nun eine Aussage über den verbesserten spezifischen Stoffübergangskoeffizienten  $k_L a$ -Wert treffen zu können, wird dieser im nachfolgenden Kapitel approximiert und anschließend ein Modell zur Beschreibung des Stofftransportes in einem kontinuierlichem Strömungsrohr vorgestellt.



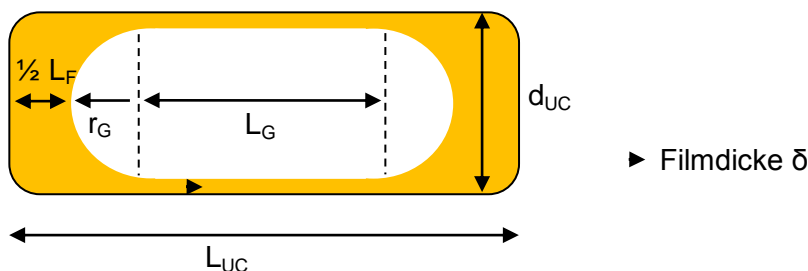
## 6.4 Modellierung der experimentellen Ergebnisse

Durch den stetigen Gasverbrauch während der Gas-Flüssig-Reaktion im Strömungsrohr, nimmt das Volumen der Gasblase über die Verweilzeitstrecke ab. Es entsteht zum einen ein Druckabfall über die Strecke, zum anderen ändert sich der Stofftransport des Gases in die Flüssigkeit mit abnehmender Gasblasengröße. Diese Abnahme der Gasblasengröße ist schematisch in Abbildung 39 dargestellt.



**Abbildung 39:** Schematische Darstellung der Abnahme der Gasblasengröße während der Reaktion von Gas- und Flüssigkeitsphase in einem Strömungsrohr

Unter der Annahme, dass beide Phasen ideal durchmischt sind, kann vereinfacht jede Einheitszelle (Unit Cell) wie ein diskontinuierlicher Rührkessel betrachtet werden. Diese Einheitszelle ist in Abbildung 40 abgebildet.  $L_{UC}$  ist die Gesamtlänge der Einheitszelle,  $L_G$  die Länge der Gasblase abzüglich der kreisrunden Enden,  $r_G$  der Radius der Blase,  $L_F$  die Länge der Flüssigkeitsphase,  $d_{UC}$  beschreibt den Innendurchmesser des Rohres und  $\delta$  die Filmdicke zwischen der Gasblase und der Wand des Rohres.



**Abbildung 40:** Einheitszelle (Unit Cell)

Die Differenzialgleichungen zur theoretischen Berechnung der Konzentrationsverläufe in einem diskontinuierlichen Rührkessel können somit auf die Einheitszelle angewandt werden. Auch hier kommt es zu einem Verdünnungseffekt der Gasphase durch die THF-Verdampfung, der sich auf die Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffes in der flüssigen Phase auswirkt.

$$\frac{dc_{EC}}{dt} = -r_{EC} = -kc_{EC}c_{H_2}^n \quad 6-1$$

$$\frac{dc_{H_2}}{dt} = -r_{H_2} = -kc_{EC}c_{H_2}^n + k_L a (c_{H_2}^* - c_{H_2}) \quad 6-2$$

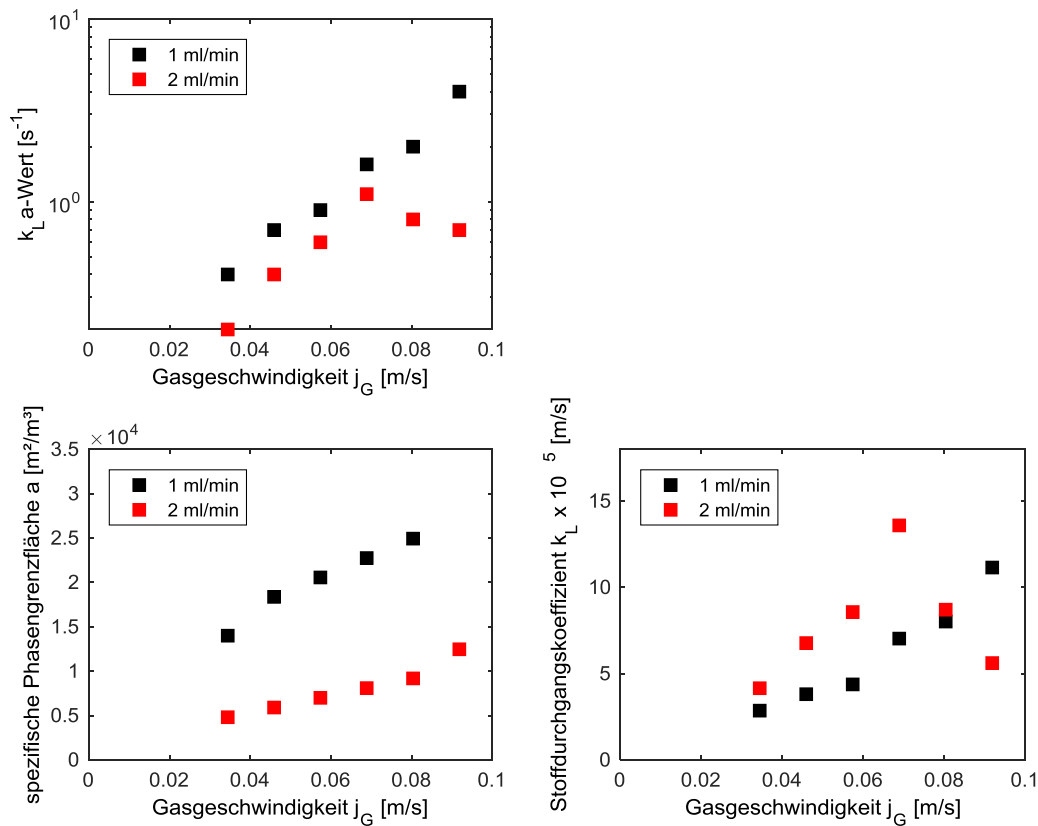
Durch Variation der Volumenströme der Gas- und Flüssigkeitsphase bilden sich im Strömungsröhr unterschiedlichen Gas- und Flüssigkeitsblasen, die sich in Ihrer Größe unterscheiden. Dadurch ändern sich die Austauschfläche des Gases und das Volumen der Flüssigkeitsphase und somit die spezifische Phasengrenzfläche  $a$ . Für unterschiedliche Volumenstrom-Verhältnisse wurden optisch die Gas- und Flüssigkeitsblasen nach dem Mischer in dem PFA-Schlauch (siehe Abbildung 32) definiert und der  $k_L a$ -Wert bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammen gestellt.

**Tabelle 10: Auflistung der berechneten  $k_L a$ -Werte in Abhängigkeit der Volumenströme**

<b>Verhältnis Volumenströme</b>	<b>Gemessene Gasblasengröße</b>	<b>Gemessene Sluggröße</b>	<b>Approximierter <math>k_L a</math>-Wert</b>
<b>Gas:Flüssigkeit</b>			
<b>[mln/min]:[ml/min]</b>	<b>[mm]</b>	<b>[mm]</b>	<b>[s<sup>-1</sup>]</b>
15:1	1	5	0,4
20:1	1	7	0,7
25:1	1	8	0,9
30:1	1	9	1,6
35:1	2	10	2,0
40:1	2	-	4,0
15:2	1	3	0,2
20:2	1	4	0,4

Verhältnis Volumenströme Gas:Flüssigkeit	Gemessene Gasblasengröße	Gemessene Sluggröße	Approximierter $k_L a$ -Wert
[mln/min]:[ml/min] [mm]	[mm]	[mm]	[s <sup>-1</sup> ]
25:2	1	5	0,6
30:2	2	6	1,1
35:2	2	7	0,7
40:2	2	-	0,7

In Abhängigkeit der Volumenströme entstehen  $k_L a$ -Werte von 0,4 s<sup>-1</sup> bis 4,0 s<sup>-1</sup>. Bei einem Volumenstromverhältnis von Gas zur Flüssigkeit von 40 mln/min zu 1 ml/min erreicht der Stoffübergang sein Maximum. Auffällig ist der Abfall des  $k_L a$ -Wertes auf 0,7 s<sup>-1</sup> bei Volumenstromverhältnissen von 35 mln/min zu 2 ml/min und 40 mln/min zu 2 ml/min. Optisch sind bei diesen Volumenströmen die Blasen während der Pfropfenströmung unregelmäßig geworden, was sich auf den Stofftransport negativ auswirkt und durch den Wert wiedergespiegelt wird. Durch die optisch bestimmten Blasengrößen der Gas- und Flüssigkeitsphase zu einem Zeitpunkt  $t$  kann die spezifische Phasengrenzfläche  $a$  bestimmt werden. Mit den berechneten  $k_L a$ -Werten der jeweiligen Strömungsverhältnisse, kann durch Division durch die spezifische Phasengrenzfläche der Stoffübergangskoeffizient bestimmt werden. In der nachfolgenden Abbildung 41 sind der  $k_L a$ -Wert, die spezifische Phasengrenzfläche und der daraus resultierende Stoffübergangskoeffizient  $k_L$  in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit dargestellt.



**Abbildung 41: Stoffübergangskoeffizienten und spezifische Volumenoberfläche in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit für die vorliegenden Experimente**

Bei einem Flüssigkeitsvolumenstrom von 1 ml/min steigt der  $k_L a$ -Wert mit Erhöhung der Gasgeschwindigkeit von  $0,4 s^{-1}$  auf  $4 s^{-1}$  stetig an. Mit Hilfe der berechneten spezifischen Phasengrenzfläche, die durch die Erhöhung des Gasvolumenstroms ebenfalls ansteigen, berechnen sich die Stoffübergangskoeffizienten zu Werten zwischen  $2,5 \times 10^{-5} m/s$  und  $11,1 \times 10^{-5} m/s$ . Dies deutet auf eine kontinuierliche Verbesserung des Stofftransportes durch die Ausbildung einer Pfropfenströmung hin. Bei einem Volumenstrom von 2 ml/min hingegen steigt der Wert zunächst von  $0,2 s^{-1}$  auf  $1,1 s^{-1}$ , fällt danach aber wieder auf  $0,7 s^{-1}$  ab. Dies spiegelt sich auch im berechneten Stoffdurchgangskoeffizienten wieder. Wie bereits bei den Ergebnissen der Strömungsregime gezeigt, wird die Pfropfenströmung ab 35 ml/min Gasvolumenstrom und 2 ml/min Flüssigkeitsvolumenstrom unregelmäßig. Der Stofftransport scheint sich dadurch zu verschlechtern und die Werte sinken.

Die Ergebnisse dieser Stoffübergangskoeffizienten weisen eine bis zu Verzehnfachung des  $k_L a$ -Wertes im Vergleich zu den Experimenten im

diskontinuierlichen Rührkessel auf. Der Stofftransport wird durch die kleinen Dimensionen deutlich verbessert und die spezifischen Austauschflächen vergrößert.

Yue et al. [9] beschreibt in seiner Arbeit 2007 den Stofftransport von  $\text{CO}_2$  in Wasser und Natriumhydroxid in einem rechteckigen Mikrokanal mit einem hydraulischen Durchmesser von  $667 \mu\text{m}$ . Bei ähnlichen Gas- und Flüssigkeitsvolumenströmen erreicht er  $k_L a$ -Werte bis zu  $0,4 \text{ s}^{-1}$ . Durch Erhöhung der Gasgeschwindigkeit bis zu  $2 \text{ m/s}$  können sogar Werte bis zu  $21 \text{ s}^{-1}$  erreicht werden. Auch Elperin et al. [64] zeigt einen Anstieg des  $k_L a$ -Wertes mit zunehmenden Gasgeschwindigkeit. Mit einem höheren Flüssigkeitsstrom bei gleichen Gasgeschwindigkeiten in einem Mikrokanal mit größerem Durchmesser als in dieser Arbeit, werden nur Werte von bis zu  $0,03 \text{ s}^{-1}$  erreichen. In nachfolgender Tabelle sind weitere Vergleichsdaten verschiedener Mikrosysteme (mit und ohne Reaktion) in Mikroreaktoren aufgelistet. Bei gleichen Rohrdurchmessern fällt auf, dass die in dieser Arbeit bestimmten  $k_L a$ -Werte besser sind. Wird der Durchmesser auf den Mikrobereich verkleinert, so könnten noch höhere Werte erreicht werden. Jedoch steigt die Gefahr einer Verblockung der Anlage und die maximalen Durchsätze der Anlage sinken.

Tabelle 11:  $k_L a$ -Werte anderer Arbeiten in Mikroreaktoren

Reaktortyp und Reaktionssystem	Durch- messer [mm]	Flüsse j [m/s] V [ml/min]	$k_L a$ -Wert [ $\text{s}^{-1}$ ]	Quelle
rechteckiger Mikrokanal CO <sub>2</sub> in einer Pufferlösung mit NaHCO <sub>3</sub> und NaOH	0,667	j <sub>G</sub> =0-2 j <sub>F</sub> =0,09-1	0,3-21	[9]
runder Mikrokanal SO <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O	2	j <sub>G</sub> =0,1-0,6 j <sub>F</sub> =0,24/1,0/1,49	0,02-0,06	[64]

Reaktortyp und Reaktionssystem	Durch- messer [mm]	Flüsse j [m/s] V [ml/min]	$k_L a$ -Wert [s <sup>-1</sup> ]	Quelle
runder Mikrokanal Absorption O <sub>2</sub> aus Luft in Wasser/Ethanol/Ethylen- glycol	1,5 & 2	j=0,092-0,56	0,01-0,29	[65]
runder Mikrokanal Luft in Wasser	1/2/3	j=0,2-0,43	0,08-0,47	[66]
runder Mikrokanal Luft in Wasser	1,5	j <sub>G</sub> =0-0,7 j <sub>F</sub> =0,009/0,139/ 0,208	0,2-0,65	[67]
runder Mikrokanal Luft in Wasser	1/2/3	j <sub>G</sub> =0,095 j <sub>F</sub> =0,085	0,382	[68]
runder Mikrokanal Methan in Wasser	1,5/2,5/3,1	j=0,02-0,43	0,005- 0,115	[69]
rechteckiger Mikrokanal CO <sub>2</sub> in einer MEA Wasser Lösung	0,480	V <sub>G</sub> =0,8-14,5 V <sub>F</sub> =0,16-1,16	0,25-54,94	[70]
runder Mikrokanal H <sub>2</sub> in Ethylcinnamat inTHF	1,6	V <sub>G</sub> =4,12-11,07 V <sub>F</sub> =1/2	0,2-4	Diese Arbeit

Um die  $k_L a$ -Werte von Mikroreaktoren mit normal dimensionierten Reaktoren zu vergleichen, sind in nachfolgender Tabelle einige Beispiele von Gas-Flüssig-Reaktionen in unterschiedlichen Reaktoren aufgelistet.

Tabelle 12:  $k_L a$ -Werte anderer Arbeiten in unterschiedlichen Reaktoren

Reaktortyp und Reaktionssystem	Flüsse	$k_L a$ -Wert [s <sup>-1</sup> ]	Quelle
Satzreaktor	$j_G=10^{-3}-10^{-2}$ m/s	$10^{-2}-10^{-4}$	[71]
Sprühkolonne	$V_G=2000-8000$ m <sup>3</sup> /h	0,015-0,022	[8]
Luft in Wasser	$V_F=12-20$ m <sup>3</sup> /h		
Absorber mit auf- einander treffenden Strahlen	$V_G=1-9$ kg/h $V_F=80-180$ kg/h	0,025-1,22	[72]
CO <sub>2</sub> in wässriger NaOH Lösung			
Taylor-Couette- Strömungs-Reaktor	$V_G=0,125-2,8$ dm <sup>3</sup> /min $V_L=0,25-2,8$ dm <sup>3</sup> /min	0,01-0,48	[73]
CO <sub>2</sub> in Wasser			

Die volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten der normal dimensionierten Reaktoren sind um ein zehnfaches schlechter als die Werte für Mikroreaktionssysteme.

Auch bei Betrachten der Austauschflächen und Stoffdurchgangskoeffizienten fällt auf, dass Mikroreaktoren im Vergleich zu herkömmlichen Gas-Flüssig-Reaktoren bessere Werte aufweisen. Mikrokanäle mit unterschiedlichen Abmessungen weisen bei einer Pfropfenströmung deutlich größere spezifische Austauschflächen auf als diverse Gas-Flüssig-Reaktoren. Tabelle 13 zeigt einige Vergleichsdaten.

**Tabelle 13:  $k_L a$ -Werte, spezifische Volumenoberflächen und Stoffdurchgangskoeffizienten anderer Arbeiten in Mikroreaktoren und Gas-Flüssig-Reaktoren**

<b>Typ Reaktor</b>	<b><math>k_L \times 10^5</math> [m/s]</b>	<b><math>a</math> [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]</b>	<b><math>k_L a</math>-Wert [s<sup>-1</sup>]</b>	<b>Quelle</b>
Impinging jet absorber	29-66	90-2050	0,025-1,22	[72]
Taylor-Couette- Strömungs-Reaktor	9-20	200-1200	0,03-0,21	[73]
Sprühkolonne	12-19	75-170	0,015-0,022	[8]
Statischer Mischer	100-450	100-1000	0,1-2,5	[74]
Rührkessel	0,3-80	100-2000	0,03-0,4	[8]
Mikrokanal	40-160	3400-9000	0,3-21	[9]
Mikroreaktor	10-50	100-1600	0,2-0,65	[67]
Mikrokanal	2,5-13,5	4800-25000	0,2-4	Diese Arbeit

Die im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommene Anlage kann eine deutliche Verbesserung des Stofftransportes und spezifischer Austauschfläche gegenüber gewöhnlichen Gas-Flüssig-Reaktoren aufweisen. Auffällig ist, dass bei gleichen geometrischen Abmessungen anderer Mikroreaktionsanlagen schlechtere Koeffizienten aufweisen. Werden die Abmessungen noch weiter verkleinert, können die Koeffizienten weiter verbessert werden. Eine Verkleinerung des Durchmessers der Kanäle bringt jedoch den Nachteil mit, dass es schneller zu einer Verblockung im Kanal kommt, des Weiteren können nicht so hohe Durchsätze erlangt werden.

Um nun ein Modell für die Vorausberechnung der Edukt-Konzentration in Abhängigkeit der Verweilzeit sowie die Abnahme der Gasblasengröße im Laufe der Reaktion vorzuberechnen wird das Modell des diskontinuierlichen Reaktors,



welches bereits in Kapitel 5.3.2 vorgestellt wurde, verändert und erweitert. Dies wird im weiteren Verlauf beispielhaft für folgende Parametereinstellung vorgestellt:

- Gasvolumenstrom 20 nml/min
- Volumenstrom der flüssigen Phase 1 ml/min
- erreichter  $k_L a$ -Wert  $0,7 \text{ s}^{-1}$
- Druck 5 bar
- Temperatur  $100 \text{ }^\circ\text{C}$

Zunächst wird die flüssige Phase bilanziert. Hier muss sowohl die Konzentration des Eduktes als auch des Gases betrachtet werden. Durch den THF-Dampfdruck tritt ein Verdünnungseffekt auf, der sich auf die Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffes in der flüssigen Phase auswirkt. Der Wasserstoff-Partialdruck muss somit unter Berücksichtigung des THF-Dampfdrucks in die Gleichung 6-4 mit einbezogen werden.

$$\frac{dc_{EC}}{dt} = -r_{EC} = -kc_{EC}c_{H_2}^{0,4} \quad 6-3$$

$$\frac{dc_{H_2}}{dt} = -r_{H_2} = -kc_{EC}c_{H_2}^{0,4} + k_L a(c_{H_2}^* - c_{H_2}) \quad 6-4$$

Im weiteren Schritt wird die Gasphase bilanziert. Der Einfluss der spezifischen Phasengrenzfläche  $a$ , welche durch die Reaktion und den Gasverbrauch kleiner wird, muss in die Bilanz mit einberechnet werden.

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = -k_L a(c_{H_2}^* - c_{H_2})V_B \quad 6-5$$

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = -k_L \frac{2\pi r_B L_B + 4\pi r_B^2}{V_S} (c_{H_2}^* - c_{H_2})V_B \quad 6-6$$

mit

$$L_B = \frac{n_B RT}{p \pi r_B^2} \quad 6-7$$

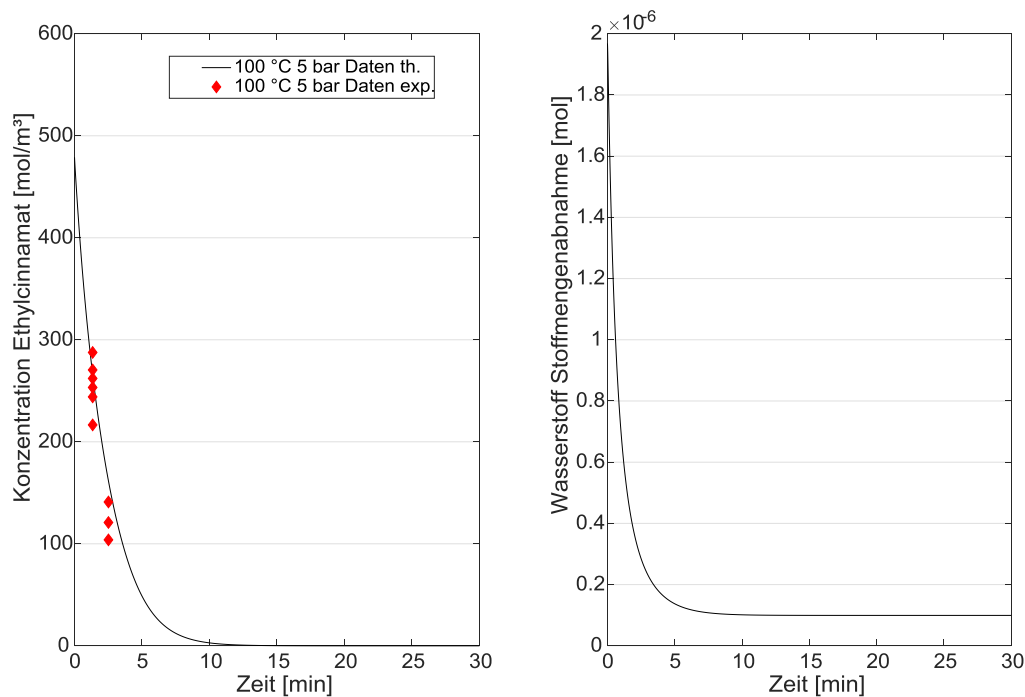
Durch den Gasverlust während der Reaktion kommt es zu einem Druckverlust über das gesamte Strömungsrohr. Die Einheitszelle nimmt während der Reaktion stetig an Gasvolumen ab und es kommt zu einer Änderung des Verhältnisses von Viskositätskraft zur Oberflächenspannung an der Phasengrenzfläche und kann durch die Kapillarzahl, eine dimensionslose Kennzahl, beschrieben werden.

$$Ca = \frac{\eta j_G}{\sigma} \quad 6-8$$

Diese ist abhängig von der Viskosität der Flüssigkeit, der Oberflächenspannung sowie der Geschwindigkeit der Gasblase. Der Druckverlust über das gesamte Strömungsrohr setzt sich resultieren wie folgt zusammen:

$$\frac{dp}{dt} = -k_L \frac{2\pi r_B L_B + 4\pi r_B^2}{V_S} (c_{H_2}^* - c_{H_2}) RT - 7,16 \frac{\sigma (3Ca)^{\frac{2}{3}}}{d_{UC} (1 + 3,34Ca)^{\frac{2}{3}}} \quad 6-9$$

Mit Hilfe dieser vier Differentialgleichungen kann das mathematische Modell aufgestellt und der theoretische Verlauf der Konzentrationsabnahme des Ethylcinnamats in Abhängigkeit der Reaktionszeit (Abbildung 42, links) und die Abnahme des Wasserstoffes in der Gasblase (Abbildung 42, recht) berechnet werden. Dies ist durch die Linien dargestellt. Die experimentell bestimmten Edukt-Konzentrationen im Mikroreaktor nach zwei unterschiedlichen Verweilzeiten bei einer Temperatur von 100 °C und einem Druck von 5 bar Wasserstoff, sind durch rote Datenpunkte gekennzeichnet. Der theoretische Verlauf der Konzentration des Eduktes kann durch die Experimente validiert werden. Bei Betrachtung der Gesamtlänge eines Strömungsrohres kann nun mit Hilfe des Modells ebenfalls berechnet werden, nach welcher Verweilzeitstrecke der gesamte Wasserstoff in der Gasblase verbraucht oder aber zu welchem Zeitpunkt das Edukt vollständig umgesetzt ist.



**Abbildung 42: links: Konzentrationsabnahme des Eduktes als Funktion der Zeit (links) und Wasserstoffmengenabnahme als Funktion der Zeit (rechts) für eine Gasblase bei einer Temperatur von 100 °C und einem Druck von 5 bar. Die Linien stellen den theoretisch berechneten Verlauf dar, die roten Datenpunkte die experimentell bestimmten Daten**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Mikroreaktionsanlage für Gas-Flüssig-Reaktionen aufgebaut, in Betrieb genommen und mit Hilfe eines Berechnungsmodells der Verlauf der Abnahme der Eduktkonzentration berechnet. Der Verlauf der Gaskonzentration wird berechnet, sodass die Länge der Verweilzeit definiert werden kann. Mit den vorliegenden Experimenten und dem erstellten Modell wird gezeigt, dass durch Einstellen einer Taylorströmung in einem Strömungsrohr eine deutliche Verbesserung des Stofftransportes im Vergleich zu herkömmlichen diskontinuierlichen Reaktoren realisiert werden kann. Weiter kann mit Hilfe des Modells eine Vorausberechnung der Länge der Verweilzeitstrecke bei Einstellen definierter Volumenströmen der Fluide durchgeführt werden.

Um die Mikroreaktionsanlage im Labormaßstab mit dem diskontinuierlichen Rührkessel aus wirtschaftlicher Sicht vergleichen zu können, wird im nachfolgenden Kapitel eine Kostenvergleichsrechnung aufgestellt. Des Weiteren wird die Mikroreaktionsanlage aus verfahrenstechnischer Sicht betrachtet und diskutiert.

## **7 Verfahrenstechnische und wirtschaftliche Betrachtung einer Mikroreaktionsanlage**

Dieses Kapitel betrachtet den Einsatz einer Mikroreaktionsanlage im Vergleich zu einem diskontinuierlichen Reaktor aus verschiedenen Blickwinkeln. Zunächst wird eine Break-Even-Point-Analyse durchgeführt. Anschließend wird der Einsatz der Mikroreaktionsanlage im Vergleich zum diskontinuierlichen Reaktor in Hinblick verfahrenstechnischer Aspekte wie beispielsweise Sicherheit und Effizienz betrachtet. Es wird die Anwendbarkeit technisch realisierter Mikroreaktoren in den aktuellen Stand der Wissenschaft eingeordnet und abschließend wird ein Leitfaden präsentiert, mit dem unbekannte Reaktionen schnell und effizient analysiert werden können und entschieden werden kann, wann sich der Einsatz eines Mikroreaktors als sinnvoll erweist.

### **7.1 Wirtschaftliche Betrachtung**

Da es sich bei der in dieser Arbeit vorgestellten Mikroreaktionsanlage für Gas-Flüssig-Reaktionen um eine neue Investition der Firma Merck KGaA im Bereich der Mikroreaktionstechnik handelt, sollte diese im Vergleich zu bereits bestehende Prozessen wirtschaftlich betrachtet werden. Investitionsrechnungsverfahren unterscheiden sich in statische und dynamische Verfahren, sowie in verschiedene Modellansätze. Zu den statischen Verfahren zählen die Kostenvergleichsrechnung, die Gewinnvergleichsrechnung, die Rentabilitätsrechnung und die Amortisationsrechnung. Statische Verfahren treffen Investitionsentscheidungen anhand einer fiktiven Jahres-Abrechnungsperiode, sodass nur Durchschnittswerte verwendet werden und auf Ab- und Aufzinsung verzichtet wird. Dynamische Verfahren hingegen werden durch das Rechnen mit Einnahmen und Ausgaben charakterisiert und sind somit zeitpunktbezogen. Zu den dynamischen Verfahren zählen die Kapitalwertmethode, die interne Zinsfußmethode und die Annuitätenmethode. Die Anwendung solcher Verfahren setzt eine umfangreiche Planung voraus und benötigt explizite Zahlengrößen und Informationen über den Gesamtprozess [75].

Da die notwendigen Daten zur Verwendung eines dynamischen Rechnungsverfahrens nicht vorliegen und für das Produkt keine Ein- und Verkaufsinformationen existieren, wird mit Hilfe der statischen Investitionsrechnung ein erster Kostenvergleich des kontinuierlichen Mikroreaktionsprozesses und des diskontinuierlichen Prozesses auf Basis der durchschnittlichen Kosten eines Jahres berechnet. Die durchschnittlichen Gesamtkosten einer Periode (hier pro Jahr) ergeben sich aus den fixen und den variablen Kosten, den kalkulatorischen Abschreibungen  $K_A$  und kalkulatorischen Zinsen  $K_Z$ .

$$K_A = \frac{I_0 + I_T}{n} \quad 7-1$$

$$K_Z = \frac{I_0 + I_T}{2} \cdot p \quad 7-2$$

Mit  $I_0$  als Investitionssumme,  $I_T$  als Liquidationserlös am Ende der Abschreibung,  $n$  steht für den Abschreibungszeitraum und  $p$  für der Zinssatz. Die Summe der kalkulatorischen Abschreibung und Zinsen werden auch als Kapitalkosten  $K_K$  bezeichnet.

$$K_K = K_A + K_Z \quad 7-3$$

Die Gesamtkosten die eine Investition verursacht, besteht aus der Summe der Kapitalkosten  $K_K$  und den Betriebskosten  $K_B$ , welche die Lohnkosten, Materialkosten, Energiekosten, Unterhaltskosten und sonstige Betriebskosten beinhalten.

$$K_{Gesamt} = K_K + K_B = K_A + K_Z + K_B \quad 7-4$$

Die Gesamtkosten bezogen auf die Produktionsmenge pro Jahr  $n_K$  ermöglicht einen direkten Vergleich zwischen den Investitionsalternativen, auch als spezifische Kosten  $k_G$  bekannt.

Um die Versuchskosten für den diskontinuierlichen Rührkessel und der kontinuierlichen Mikroreaktionsanlage zu erfassen, wird ein einheitlicher Bilanzraum erschaffen. Dazu zählen der Laborplatz, der für beide Anlagen dem gleichen Raum entspricht und mehrere Labormitarbeiter, die für jede Anlage je 20 Tage pro Monat 24 Stunden im Schichtdienst arbeiten und eine durchgängige Produktion ermöglichen.

In den nachfolgenden Tabellen werden die Kapital- und Betriebskosten für den diskontinuierlichen Rührkessel und die Mikroreaktionsanlage dargelegt. Unter der Annahme, dass die Anlage komplett eigenfinanziert wird und somit keine Zinsen anfallen, setzen sich die Kapitalkosten wie folgt zusammen:

**Tabelle 14: Kapitalkosten**

<b>Kosten</b>	<b>Einheit</b>	<b>Mikroreaktionsanlage</b>	<b>Diskontinuierlicher Rührkessel</b>
Investitionskosten	[€]	36.200	80.000
Abschreibungszeitraum	[a]	5	5
Liquidationserlös	[€]	0	0
Jährliche Abschreibung/ Kapitalkosten	[€/a]	7.240	16.000

---

Die Betriebskosten, oder auch variable Kosten setzen sich aus den Energiekosten  $K_E$ , Hilfsstoffkosten  $K_H$ , Entsorgungskosten  $K_{ENT}$ , Logistikkosten  $K_L$  und Rohstoffkosten  $K_R$  zusammen.

$$K_B = K_E + K_H + K_{ENT} + K_L + K_R \quad 7-5$$

Alle Kosten außer den Rohstoffkosten werden in nachfolgender Tabelle zusammengefasst angegeben und mit 10.000 €/kg angenommen. Die Rohstoffkosten setzen sich aus dem Edukt Ethylcinnamat, dem Lösungsmittel THF und dem Katalysator zusammen. Die daraus resultierenden fixen und variablen Gesamtkosten sind in Tabelle 16 dargestellt.

**Tabelle 15: Betriebskosten**

<b>Kosten</b>	<b>Einheit</b>	<b>Mikroreaktionsanlage</b>	<b>Diskontinuierlicher Rührkessel</b>
Hilfsstoffe, Entsorgungs-, Energie & Logistikkosten	[€/kg]	10.000	10.010
Rohstoffkosten:			
Ethylcinnamat	[€/kg]	20	20
THF	[€/kg]	50	50
Wilkinson-Kat	[€/kg]	48.000	48.000
Personalkosten und Instandhaltungskosten	[€/a]	77.8605	77.8345

**Tabelle 16: Summe der variablen und fixen Kosten**

<b>Kosten</b>	<b>Einheit</b>	<b>Mikroreaktionsanlage</b>	<b>Diskontinuierlicher Rührkessel</b>
Fixe Kosten	[€/a]	785.845	974.345
Variable Kosten	[€/kg]	58.070	58.080

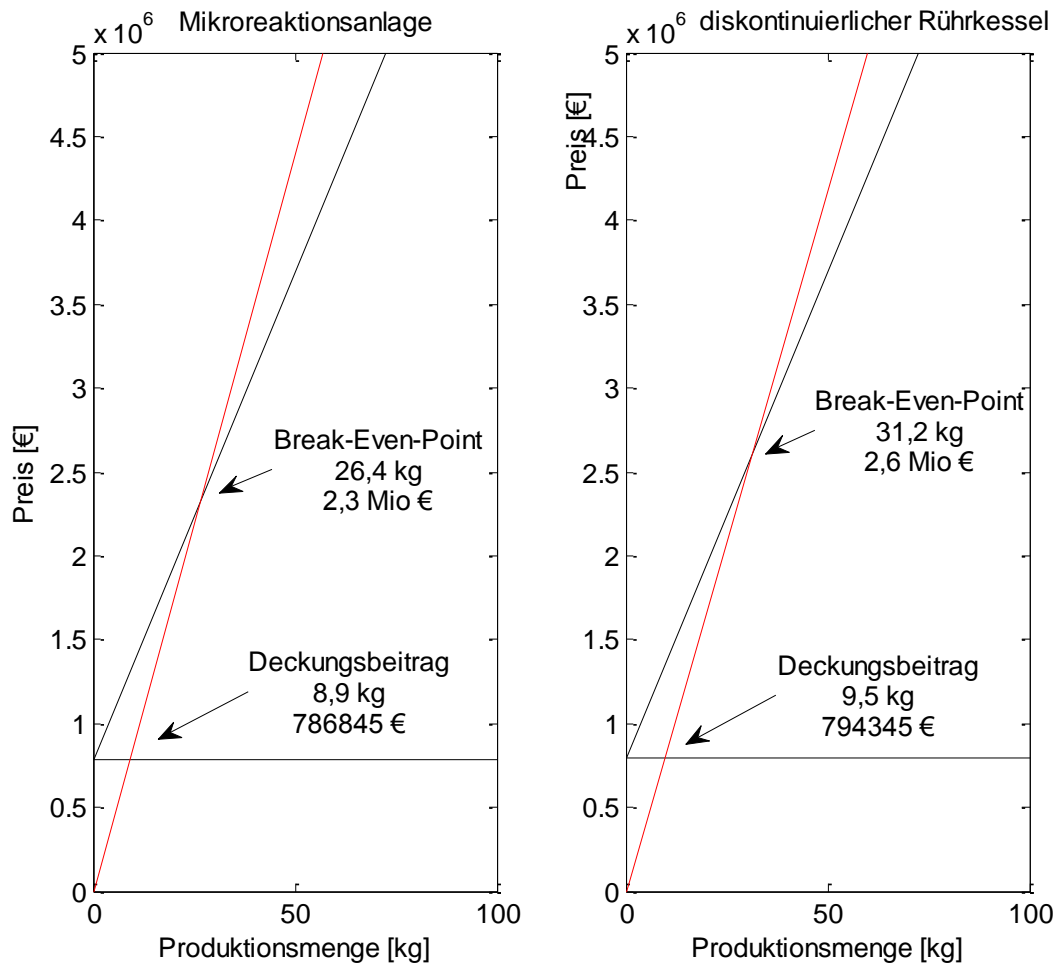
Unter der Annahme, dass die kontinuierliche Mikroreaktionsanlage mit einem Volumenstrom der Flüssigkeit von 1 ml/min betrieben wird und der diskontinuierliche Rührkessel pro Versuch mit 200 ml Flüssigkeit gefüllt wird, ergeben sich die folgenden Parameter.

**Tabelle 17: Parameter der Anlagen für die Berechnung des Break-Even-Points**

<b>Parameter</b>	<b>Einheit</b>	<b>Mikroreaktionsanlage</b>	<b>Diskontinuierlicher Rührkessel</b>
Ansatz pro Tag	[L/t]	1,32	1,6
Betriebsstunden	[h]	21,7	16
Vor-/Nachbereitung	[h]	2,3	8
Umsatz Edukt	[kg]	0,11	0,13

Durch Berechnung der Gesamtkosten und des kalkulierten Erlöses in Abhängigkeit der Produktionsmenge kann die Gewinnschwelle oder auch der Break-Even-Point berechnet werden. Dieser beschreibt den Ein- oder Austritt aus der Gewinnzone bei variabler Produktionsmenge. Unterhalb des Break-Even-Points kann eine Anlage kurzfristig betrieben werden, allerdings kann mit dieser Produktionsmenge kein Gewinn gemacht werden. Beim Schnittpunkt der Erlöskurve mit den fixen Kosten ist der Deckungsbeitrag erreicht, unterhalb dieses Punktes werden langfristige Verluste mit einer Anlage eingefahren. Abbildung 43 zeigt die Break-Even-Analyse für die Mikroreaktionsanlage (links) und den diskontinuierlichen Rührkessel (rechts).





**Abbildung 43: Break-Even-Point Analyse für die Mikroreaktionsanlage bei 1 ml/min Durchfluss und einem diskontinuierlichen Rührkessel mit 300 ml Volumen**

Durch die hohen variablen Kosten, bedingt durch den teuren Katalysator, in Abhängigkeit der geringen Produktionsmengen beider Anlagen entstehen enorme Kosten. Durch einen Betrieb der Mikroreaktionsanlage wird nach 26,4 kg die Gewinnschwelle bei einem Preis von 87.836 €/kg erreicht. In einem diskontinuierlichen Rührkessel wird aufgrund der höheren Durchsatzmenge mit 31,2 kg pro Jahr die Gewinnschwelle bei einem Preis von 83.539 €/kg erreicht. Aus rein wirtschaftlicher Sicht ist der diskontinuierliche Rührkessel somit besser, da er durch höhere Durchsätze bei gleichbleibenden Einkaufspreisen der Rohstoffe einen geringen Verkaufspreis aufweist. Da der Einkaufspreis des Wilkinson-Katalysators die variablen Kosten jedoch dermaßen in die Höhe treibt, sollte ein günstigerer Katalysator zur Rentabilität der Anlage verwendet werden.

Durch die geringen Durchsätze in der Mikroreaktionsanlage kann nur wenig gewünschtes Produkt produziert werden. Um die Durchsätze bis in den Literbereich zu erhöhen, muss ein Scale-up der Anlage erfolgen. Dies erfolgt bei Mikroreaktionsanlagen über ein sogenanntes Numbering-up (internes & externes). Bei einem externen Numbering-up werden die einzelnen Geräte und Mischeinheiten vervielfältigt und in Reihe geschaltet. Die fixen Kosten steigen enorm, die Anlage nimmt bedeutend mehr Platz ein und auch der Personalbedarf steigt. Bei einem internen Numbering-up oder auch Equal-up genannt, wird der Reaktor vervielfältigt und mit sogenannten Verteilern die Fluidphasen auf die jeweiligen Reaktoren verteilt. Diese Lösung ist platzsparender und aufgrund des nicht benötigten Personals kostengünstiger. Durch eine 10fache Reaktor-Parallelisierung wird die Gewinnschwelle der Mikroreaktionsanlage bei 264 kg erreicht. Der Produktpreis sinkt von 87.836 €/kg auf 61.049 €/kg. Durch dieses Numbering-up können somit Produktionspreise minimiert und somit der Gewinn gesteigert werden. Um herauszufinden, ob der Preis am Markt realisierbar ist, muss eine genaue Marktanalyse erfolgen. Da diese Hydrierung von Ethylcinnamat jedoch lediglich als eine Beispielreaktion zur Analyse des Stofftransportes in dem vorliegenden System dienen sollte, wurde auf dies nicht weiter eingegangen.

## 7.2 Verfahrenstechnische Betrachtung

Neben der wirtschaftlichen Betrachtung eines Prozesses spielt auch die verfahrenstechnische Betrachtung eine bedeutende Rolle. Wie bereits aus der vorherigen Investitionsrechnung deutlich wird, ist eine Realisierung dieser Mikroreaktionsanlage für die Verwendung im Labor, aber auch durch ein Numbering-up sehr kostspielig. Gerade im Bereich der Hydrierung sind durch den Einsatz diverser Katalysatoren die variablen Kosten relativ hoch, sodass sich dies bei der Produktion eines Produktes teuer bemerkbar macht. Wieso aber bietet die Mikroreaktionstechnik trotzdem ein neues innovatives Umfeld im Bereich der Gas-Flüssig-Reaktion für die Firma Merck KGaA? Merck ist ein Unternehmen für Pharma- und Spezialchemie, die flexibel auf Wünsche der Kunden eingeht. Gerade im Bereich der Pharmaindustrie existieren einige Anfragen zu Gas-Flüssig-Reaktionen, die aufgrund mangelnder Ausstattung, einem zu hohen Risikofaktor bezüglich der Sicherheit aber auch wenig Expertise im Bereich Mikroreaktionstechnik für Gas-Flüssig-Reaktionen, nicht umgesetzt werden können. Mit Hilfe der im Rahmen dieser

Arbeit errichteten Laboranlage ist Merck in der Lage, flexibel und effizient eine Produktentwicklung für Gas-Flüssig-Reaktionen anzugehen. Wie bereits in dieser Arbeit gezeigt, werden durch Erreichen definierter Strömungsregime Stofftransportvorgänge deutlich verbessert, sogar nahezu überwunden. Dadurch verringern sich die Mischzeit und somit auch die Strecke des Reaktors. Eine wichtige Voraussetzung zur Umsetzung einer Reaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeit, da durch die kleinen Dimensionen die Verweilzeit des jeweilig zur Verfügung stehenden Reaktorvolumens eine Begrenzung des Prozesses darstellt. Lange Reaktionszeiten und Verweilzeiten sind schwierig zu realisieren. Dahingegen kann durch den intensivierten Wärmetransportvorgang die Schnelligkeit der Reaktion bis zu einem gewissen Grad über die Temperaturerhöhung verbessert werden. Der Wärmetransport wird durch die großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisse intensiviert, sodass das Handling von stark exothermen und endothermen Reaktion durch die Kontrolle der Prozessparameter kein Problem darstellt. Dies ist gerade im Bereich der Pharmaindustrie und dem Umgang mit Ozon ein wichtiger Aspekt, da bei einer unkontrollierten stark exothermen Reaktion Hot Spots vermieden werden müssen. Aber auch der Einsatz von weiteren gefährlichen und hoch toxischen Gasen kann mit Hilfe der Mikroreaktionsanlage vereinfacht und verbessert werden. Der Einsatz von Fluor beispielsweise kann mit Hilfe einer Mikroreaktionsanlage innerhalb einer Glovebox realisiert werden, sodass der direkte Kontakt mit dem hoch toxischen Gas vermieden wird. Durch die bessere Kontrolle der Prozessparameter können die Lösemiteileinsätze verringert werden und durch den geringen Reaktor Hold-up werden die Abfallreste des Gesamtprozesses deutlich vermindert. Grenzen sind der Mikroreaktionsanlage über die Dimensionen und Reaktorvolumen gesetzt sowie über die jeweiligen Stoffeigenschaften, sodass der Einsatz von Feststoffen oder hoch viskosen Fluiden zu Verstopfungen der Mikrokanäle führt. So ist der Einsatz einer solchen Anlage für Gas-Flüssig-Reaktionen aus verfahrenstechnischer Sicht gerade in der Abteilung für Forschung und Entwicklung der Firma Merck KGaA für neue Syntheserouten mit gefährlichen, exothermen Reaktionen eine gute Innovation. Aber auch aus Sicht der Prozesskinetik ist eine Mikroreaktionsanlage fördernd. So kann aufgrund des guten Stoffübergangs in einem Strömungsrohr die Kinetik der Reaktion einfacher bestimmt werden. Mit Hilfe des hier aufgestellten Modells zur Berechnung des Konzentrationsverlaufs des Eduktes und durch wenige Vorversuche kann eine unbekannte Reaktion schnell charakterisiert werden. Um die Produktionsmenge zu

steigern und Durchsätze von normal dimensionierten Rührkessel-Reaktoren zu erreichen, erfolgt ein internes oder externes Numbering-up. Die Vervielfältigung eines einzelnen Mikrokanals, der in dieser Arbeit untersucht wurde, und die damit verbundene Verteilung der Gas- und Flüssigphase, gestaltet sich in der Realität nicht sehr einfach. Um die Vorteile der Verteilung der Strömung und die damit verbundene Prozessintensivierung dennoch aus zu nutzen, wird in der Mehrphasen-Reaktionstechnik viel in Forschung und Entwicklung von Monolith-Reaktoren investiert. Durch seine regelmäßige strukturierte Anordnung von Kanälen mit gleichbleibender Abmessung kann in jeder dieser Kanäle die Propfenströmung eingestellt werden. Durch Erhöhung des Querschnitts wird nicht der Kanaldurchmesser erhöht, sondern lediglich die Anzahl der Kanäle. Durch die Anwendung von Monolith-Reaktoren kann die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und der Stoffübergang verbessert werden. Dieser liegt eine Größenordnung höher als in diskontinuierlichen Rührkesseln [24, 76]. Ein großes und vielversprechendes Anwendungsgebiet für Monolith-Reaktoren ist die Fischer-Tropsch-Synthese. Seit mehr als 10 Jahren wird beispielsweise von der Firma Velocys bei der Herstellung von BLT (biomass to liquid) Kraftstoffen der Mikrostrukturreaktor für die Fischer-Tropsch Synthese verwendet. Ihre Arbeit umfasst dabei sowohl die Machbarkeitsstudie als auch die Untersuchung der Katalysatorleistung, Test zur Haltbarkeit sowie das Reaktordesign und Scale-up des Prozesses. Durch die Verwendung von hoch aktiven Katalysatoren kann die Ausbeute erhöht und der Prozess stabilisiert werden, sodass die Technologie bereits heute kommerziell verwendet wird und vergleichbar mit konventionellen Systemen ist [12, 77]. Die Firma Sigma-Aldrich vertraut bei der Herstellung von mehr als 50 Katalogprodukten auf die Mikroreaktoren der Technologie der Firma Little Things Factory [78]. Aber auch in der Nanopharmazie, Automobilindustrie und bei medizinischen sowie kosmetischen Produktionen wird der Einsatz von Mikroreaktoren mehr und mehr bedeutsamer. Je nach Anforderungen werden modular aufgebaute, teilweise mobile Anlagen entwickelt, die bei der Intensivierung der Prozesse wichtig sind [10, 13].

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird ein Auswahlleitfaden erstellt, der zu einer ersten Abschätzung verwendet werden kann, ob die Durchführung einer Reaktion in einem Mikroreaktor sinnvoll ist.

### **7.3 Auswahlleitfaden**

Reaktionen müssen aufgrund ihrer Reaktionsbedingungen und -eigenschaften in unterschiedlichen Reaktortypen realisiert werden. Um sich für eine Betriebsfahrweise (diskontinuierliche, halbkontinuierlich, kontinuierlich) zu entscheiden, muss die Prozesskinetik und Kapazität abgeschätzt werden. Dazu sind Kenntnisse über die Stoff- und Wärmemengen, die Reaktionskinetik sowie die Austauschflächen von großer Bedeutung. Des Weiteren muss der mögliche Druck- und Temperaturbereich klar definiert werden. Die Vermischung der Phasen sowie das Verweilzeitverhalten und der daraus resultierende Stofftransport spielt dabei eine wichtige Rolle. Neben den Prozessbedingungen muss auch eine HAZOP-Studie (auch PAAG-Verfahren genannt) zur Untersuchung der Sicherheit der Anlage durchgeführt sowie ökonomische Kriterien beachtet werden.

Ein wichtiger Parameter für den erfolgreichen Einsatz eines Mikroreaktors ist die Vermischung der beiden Fluidphasen. Hierbei wird in einem Strömungsrohr die beste Mischung der Phasen erreicht, wenn sich die Pfropfenströmung einstellt. Die Strömung und Mischung der Phasen hängen stark von der Viskosität, Benetzung der Wand, Dichte der Flüssigkeit, Kompressibilität des Gases, Mischungsverhältnis des Flüssigkeits- und Gasstroms, Aufbau des Mischers und Durchmesser der Strömungsrohre ab. Um eine Pfropfenströmung in einem Strömungsrohr zu verwirklichen, ist in der nachfolgenden Tabelle mit Hilfe verschiedener Forschungsergebnisse eine erste Eingrenzung der Gas- und Flüssigkeitgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Rohrdurchmessers und der eingesetzten Fluide gegeben.

**Tabelle 18: Aufzählung des Erreichen einer Pfropfenströmung bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Durchmessern der Mikrokanäle**

<b>Geschwindigkeit Gas [m/s]</b>	<b>Geschwindigkeit Flüssigkeit [m/s]</b>	<b>Durchmesser [mm]</b>	<b>Lösungsmittel und Gas [-]</b>	<b>Quelle [-]</b>
0,04-0,1	0,008-0,016	1,6	Wasserstoff THF	diese Arbeit
0,6-2	9,1-1	9,667	CO <sub>2</sub> Wasser	[9]
0,22-0,43	kA	1/2/3	Luft Wasser	[66]
0,02-0,43	kA	1,5/2,5/3,1	Methan Wasser	[69]
0,092-0,56	kA	1,5/2	O <sub>2</sub> Wasser/Ethanol Etylenglucool	[65]
0-0,4	0,06-0,2	1,5	Luft Wasser	[67]
0,01-1	0,02-0,8	kA	Stickstoff Ethanol	[79]
0,05-0,1	0,015-0,8	kA	kA	[80]
0,08-1	0,8-1	8/10/12	Luft Wasser	[81]

Shao et al. [82] präsentiert weitere Flüssigkeits- und Gasgeschwindigkeiten, die ebenfalls ähnliche Bereiche aufweisen.

Die Recherchen zeigen, dass eine Pfropfenströmung nur dann entsteht, wenn die Gasgeschwindigkeit größer als die Geschwindigkeit der Flüssigkeit gewählt wird. Wird der Durchmesser des Strömungsrohrs verkleinert, so werden auch die Geschwindigkeiten minimiert. Durch Gasgeschwindigkeiten ab 5 m/s geht die Pfropfenströmung in die Ringströmung über. Es empfiehlt sich bei neuen Reaktionen mit einem Verhältnis der Gasgeschwindigkeit zur Geschwindigkeit der flüssigen Phase von 7:1 zu beginnen und das Strömungsregime zu betrachten.

Da in dieser Arbeit eine kontinuierliche Mikroreaktionsanlage vorgestellt wurde, ist nachfolgend ein Auswahlleitfaden bezüglich dieser Anlage abgebildet. Mit Hilfe dieses Auswahlleitfadens soll bei einer nicht bekannten Reaktion in wenigen Schritten gezeigt werden, wann der Einsatz einer kontinuierlichen Anlage im Gegensatz zu einem diskontinuierlichen Rührkessel sinnvoll ist.

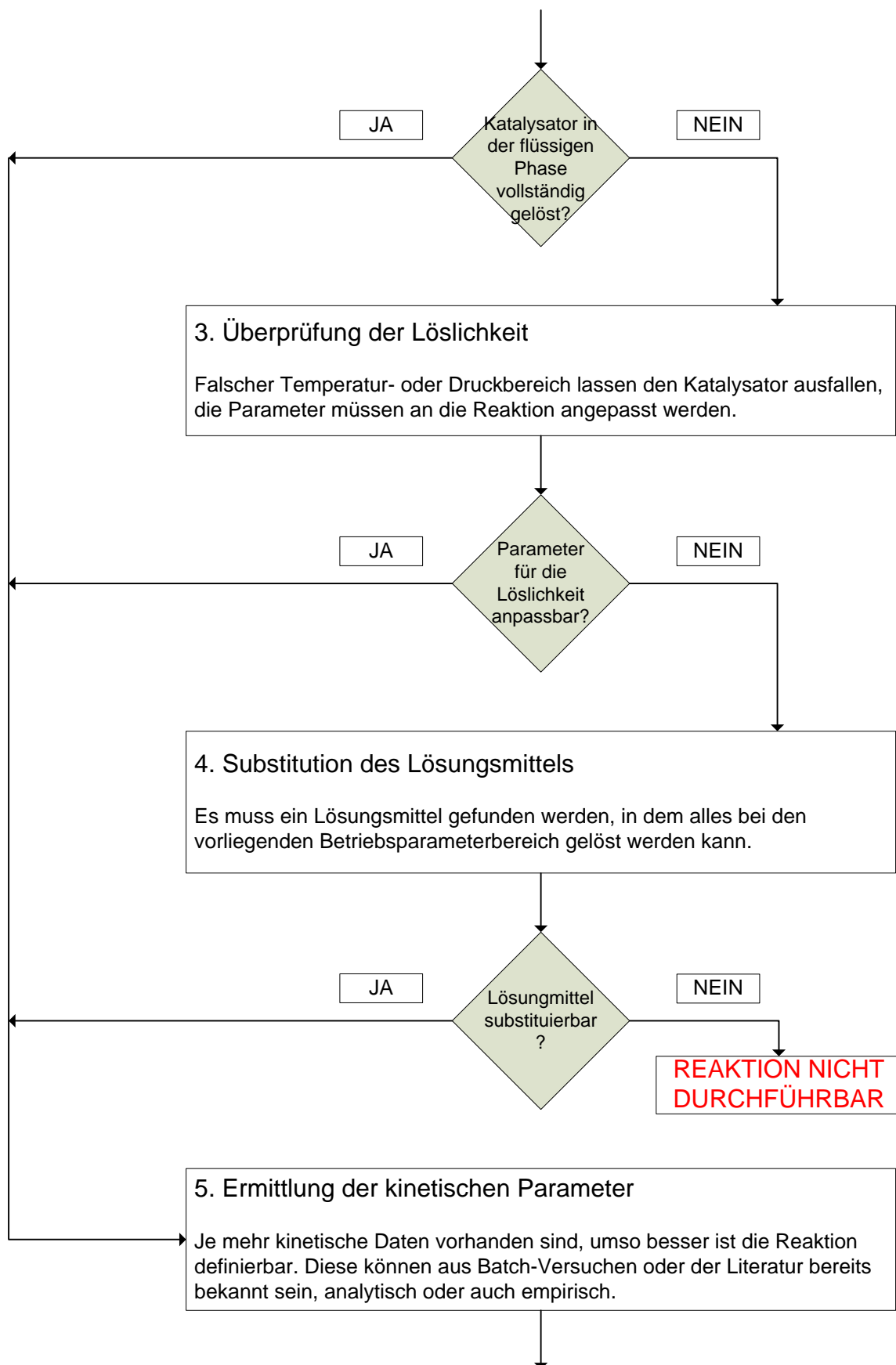
### 1. Startparameter und Fluideigenschaften definieren

- Edukt/Gas/Katalysator/Lösungsmittel definieren
- Konzentration/Dichte/Viskosität
- Betriebsparameter: Temperatur/Druck/Verweilzeit

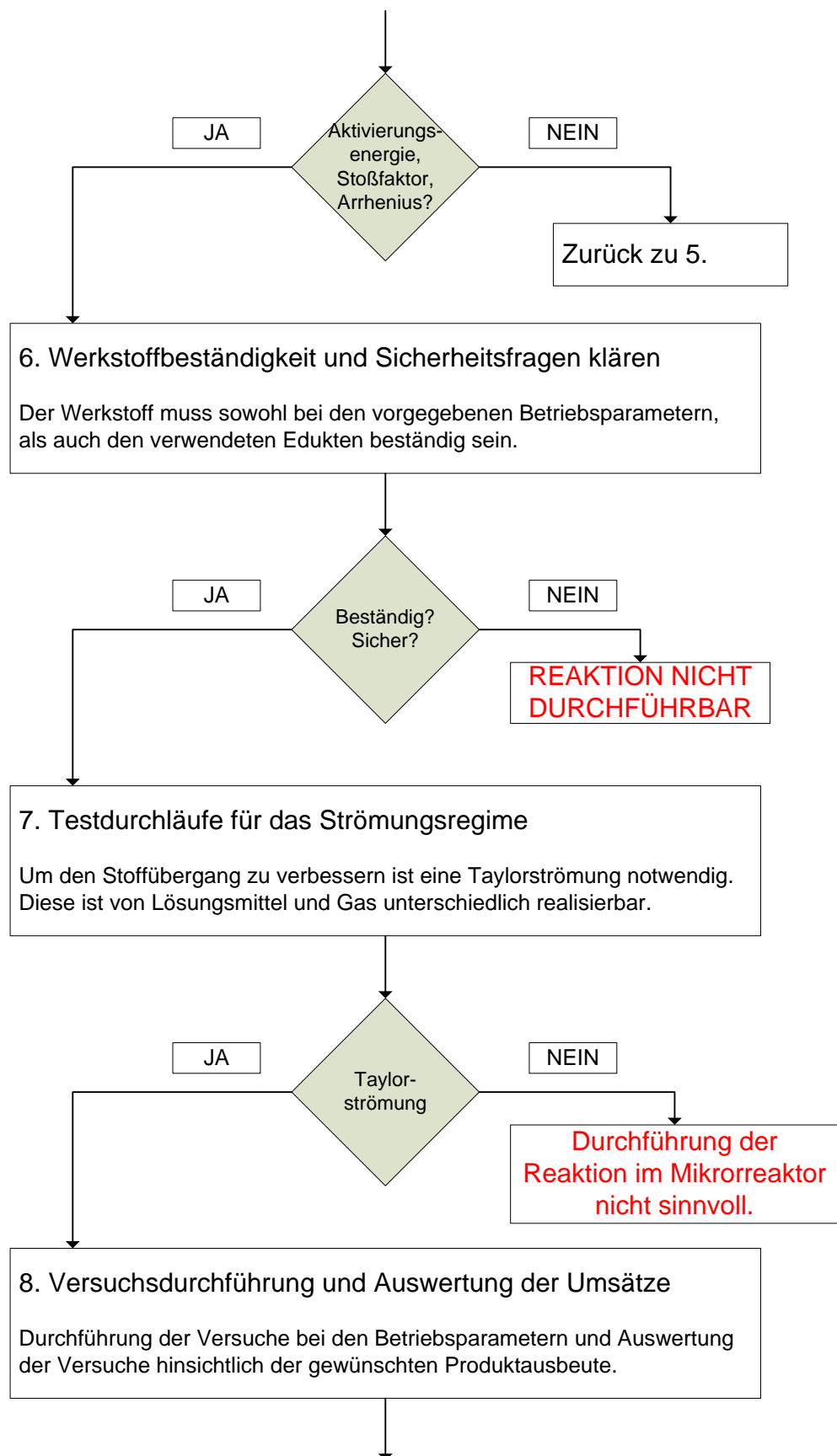
→ Schätzwerte aus der Literatur oder vorangegangenen Batchversuchen

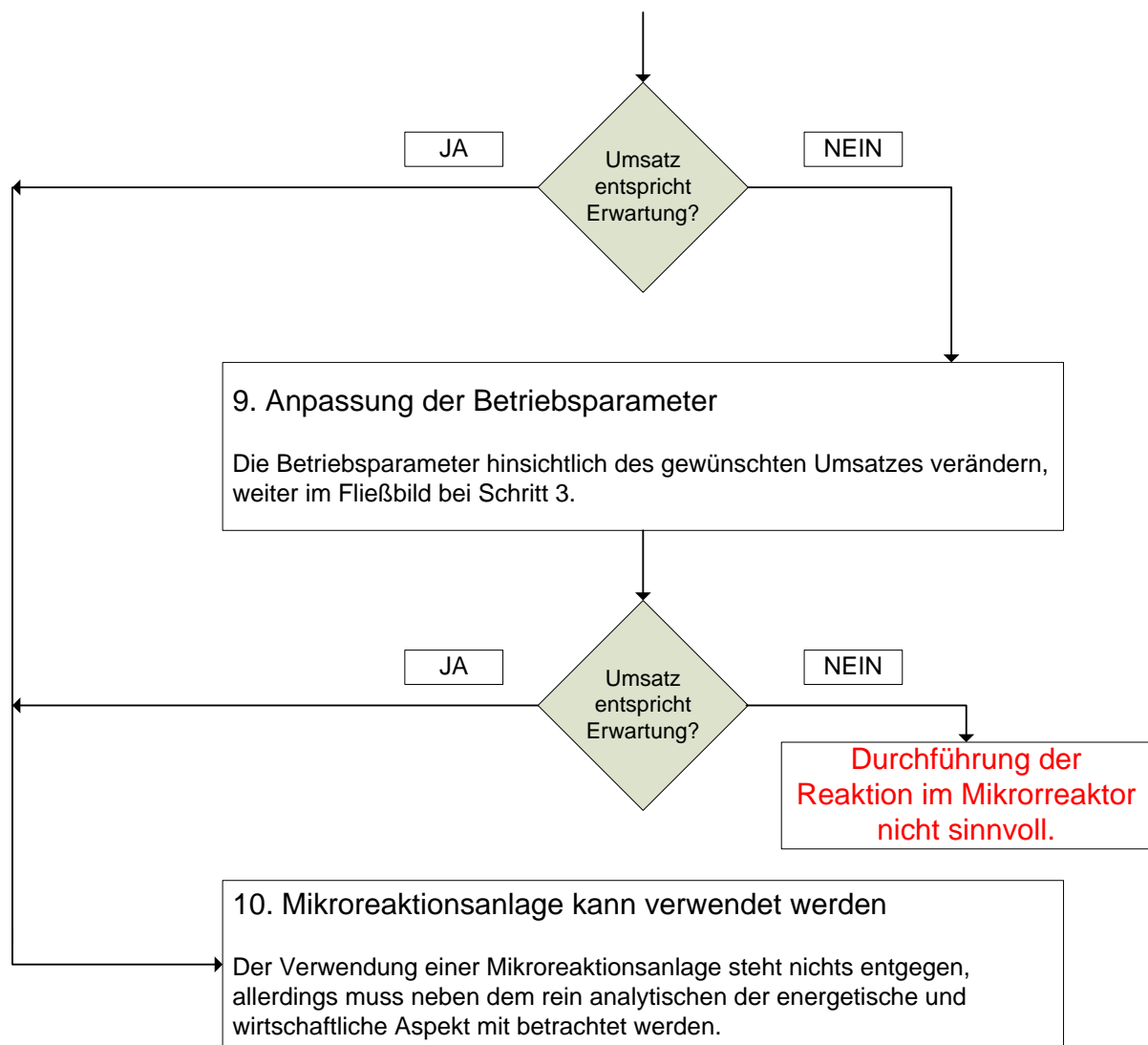
### 2. Lösungsmitelegenschaften

Aufgrund der kleinen Geometrien darf kein Feststoff in der flüssigen Phase vorliegen. Bei homogen-katalysierten Reaktionen muss der Katalysator vollständig in der flüssigen Phase gelöst sein. (Bei heterogen-katalysierten Reaktionen muss gewährleistet sein, dass der Katalysator während der Reaktion nicht in die flüssige Phase abgetragen werden kann.)









## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Mikroreaktionsanlage für stofftransportlimitierte Gas-Flüssig-Reaktionen entwickelt. Für die Inbetriebnahme der Anlage wurde eine Beispielreaktion charakterisiert, die einfach zu händeln, selektiv aber nicht toxisch ist. Es handelt sich dabei um eine homogen-katalysierte Hydrierung, die im Bereich höherer Temperaturen Stofftransportlimitierungen aufweist. Um die Stofftransportlimitierungen, die Reaktionskinetik und thermodynamischen Daten zu bestimmen, wurde die Reaktion zunächst in einem diskontinuierlichen Rührkessel untersucht und anschließend auf die Mikroreaktionsanlage übertragen. Neben den experimentellen Untersuchungen ist für beide Anlagen ein Modell erstellt worden, mit dem die Reaktionsverläufe vorausberechnet werden können.

Durch eine interne Mitarbeiterbefragung innerhalb der Firma Merck KGaA konnte das Reaktionsfeld für mögliche Gas-Flüssig-Reaktionen eingegrenzt werden. Die Hydrierung kristallisiert sich als geeignete Beispielreaktion heraus, da in diesem Bereich eine große Expertise seitens Merck vorhanden ist. Das Arbeiten mit dem explosiven Wasserstoff kann aus sicherheitstechnischen Gründen im Hydrierungslabor durchgeführt werden. Dies ist sowohl für Niederdruck- als auch Hochdruckhydrierungen ausgelegt und somit sicherheitstechnisch abgesichert. Vorteilhaft bei der Hydrierung ist ihre Selektivität, hohe Reaktionsgeschwindigkeit, Ungiftigkeit und Durchführbarkeit in hohen Temperatur- und Druckbereichen.

Die Bestimmung des Henry-Koeffizienten zeigte, dass durch den Gewichtsanteil des Eduktes im Lösungsmittel die Löslichkeit des Gases beeinflusst wird. Durch Zugabe des Eduktes sinkt die Löslichkeit des Gases in dem Lösungsmittel. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass mit steigender Temperatur die Löslichkeit des Gases im Fluid steigt. Ebenso wurde der volumetrische Stoffübergangskoeffizient im Bereich von Raumtemperatur bis 100 °C bestimmt. Dieser verändert sich im Bereich von  $0,05 \text{ s}^{-1}$  bis  $0,1 \text{ s}^{-1}$ .

Neben den thermodynamischen Daten wurde die Reaktionskinetik der Hydrierung in Hinblick auf eine Reaktion 1. Ordnung des Eduktes und 0,4. Ordnung bezüglich des Gases bestimmt. Mit Hilfe dieser Daten konnte ein Modell erstellt werden, das trotz Stofftransportlimitierung die Umsatz-Zeit-Verläufe sehr gut berechnet.

Bei der Auslegung der Mikroreaktionsanlage für Gas-Flüssig-Reaktionen stand die Vermischung der Phasen zur Verbesserung des Stofftransportes im Vordergrund. Des Weiteren musste die Anlagensicherheit gewährleistet werden und ein geeigneter Standort für den Aufbau der Anlage gegeben sein. Auf Basis verschiedener Vorversuchen konnten mit Hilfe eines T-Stückes unterschiedliche Strömungsregime im Strömungsrohr realisiert werden. Mit Gasgeschwindigkeiten von 0,04 bis 0,1 m/s und Flüssigkeitsgeschwindigkeiten von 0,008 bis 0,016 m/s konnten zwei Strömungsregime verwirklicht werden: die Blasen- und Pfropfenströmung. Mit diesen Strömungsregimen konnte gezeigt werden, dass eine Umsatzsteigerung durch die Veränderung der Strömung hervorgerufen werden kann. Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass mit einer Pfropfenströmung die Stofftransportlimitierung während der Reaktion im hohen Temperaturbereich deutlich verbessert werden konnte. Durch die großen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisse kann der volumetrische Stoffübergangskoeffizient bis zu Werten von  $4 \text{ s}^{-1}$  erhöht werden. Auch die Erstellung eines Modells zeigte erfolgreich die Vorausberechnung des Umsatzes in Abhängigkeit der Verweilzeit sowie die Abnahme der Gasphase und somit auch die Änderung der Blasengröße im Verlauf der Reaktion.

Durch die Betrachtung der Mikroreaktionsanlage im Vergleich zu einem diskontinuierlichen Rührkessel mit einer Kostenvergleichsrechnung werden die wesentlichen Formeln zur Berechnung der Wirtschaftlichkeit des Prozesses dargelegt. Zwar rentiert sich diese Anlage für die hier aufgeführte Beispielreaktion nicht, was aber durch den teuren Einkaufspreis des Wilkinson-Katalysators hervorgerufen wird. Durch ein Numbering-up kann rechnerisch gezeigt werden, dass die Durchsätze erhöht und somit die Kosten gemindert werden können. Die Mikroreaktionsanlage rentiert sich aus rein wirtschaftlicher Sicht, wenn die dauerhafte Anwendung sichergestellt werden kann. Wird die Anlage aus verfahrenstechnischer Sicht betrachtet, kann gezeigt werden, dass für unbekannte, gefährliche Reaktionen der Einsatz einer solchen Anlage, gerade im Bereich der Forschung und Entwicklung für Spezialfälle, sinnvoll ist. Es können erste Abschätzung zur Einstellung der Geschwindigkeiten der Fluide für das unterschiedliche Erreichen der Strömungsregime gegeben und mit Hilfe eines Leitfadens die schnelle Eingrenzung verschiedener Betriebsparameter festgesetzt werden.

In Hinblick auf weiterführende Arbeiten in diesem Bereich sollte eine Automatisierung der Druckregelung in Abhängigkeit der Volumenströme und Druckmessungen erfolgen. Ist der Prozess vollautomatisiert, so kann auch ein längerfristiger Betrieb und somit eine größere Produktionsmenge erzielt werden. Weiter sollte durch Erhöhung der Geschwindigkeiten das Strömungsregime bei größeren Durchsatzmengen untersucht werden. Dazu wäre die Betrachtung der Ströme mit einer High-Speed-Kamera sinnvoll. Da die Druckverteilung durch ein internes Numbering-up schwierig umgesetzt werden kann, sollte dies ein weiterer Aspekt für fortführende Arbeiten darstellen. Die gleichmäßige Flüssigkeits- und Gasverteilung ohne einen Druckverlust in den jeweiligen Strömungsrohren muss dabei erreicht werden. Eine Etablierung der Anlage für den Produktionsmaßstab ist für den Spezialchemiebereich jedoch fraglich. Zwar handelt es sich bei Produkten der Spezialchemie häufig um relativ kleine Produktionsvolumina, jedoch sind die Produkte meistens sehr speziell und kundenspezifisch.

Der Mikroreaktor kann auch für weitere Untersuchungen im Labor sinnvoll verwendet werden. Hierbei sind mögliche Anwendungsgebiete die Bestimmung der Kinetik von Gas-Flüssig-Reaktionen oder aber auch die Untersuchung von stark toxischen und sicherheitsgefährdenden Reaktionen. Weiter können die Untersuchungen von einer zwei Phasen Reaktion auf eine drei Phasen Reaktion erweitert werden, wie beispielsweise die heterogen-katalysierte Hydrierung, da hier der Druckverlust bedeutend größer ist. Des Weiteren kann an einer Methodik zur Analyse des Strömungsregimes bei hohen Drücken gearbeitet werden.

## 9 Literatur

- [1] G. Emig, E. Klemm, *Mikroreaktionstechnik: Technische Chemie - Einführung in die chemische Reaktionstechnik*, Springer, Germany **2005** (16), 444 – 467.
- [2] G. Kolb, V. Hessel, *Chemical Engineering Journal* **2004**, 98, 1 – 38.
- [3] V. Hessel, P. Angeli, A. Gavriilidis, H. Löwe, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, 44 (25), 9750 – 9769.
- [4] K. Jähnisch, M. Baerns, V. Hessel, W. Ehrfeld, V. Haverkamp, H. Löwe, C. Wille, A. Guber, *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, 105, 117 – 128.
- [5] E. Klemm, M. Rudek, G. Markowz, R. Schütte, *Mikroverfahrenstechnik: Winnacker Küchler - Chemische Technik*, Wiley-VCH, Weinheim **2008**, 5 (8), 759 – 819.
- [6] S. Weiß et al, *Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden Teil 5: Chemische Reaktoren*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1987**.
- [7] A. Behr, *Einführung in die Technische Chemie*, Akademischer Verlag, Springer, Heidelberg **2010**.
- [8] F. K. Kies, B. Benadda, M. Otterbein, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2004**, 43 (11), 1389 – 1395.  
DOI: 10.1016/j.cep.2003.12.009.
- [9] J. Yue, G. Chen, Q. Yuan, L. Luo, Y. Gonthier, *Chemical Engineering Science* **2007**, 62 (7), 2096 – 2108. DOI: 10.1016/j.ces.2006.12.057.
- [10] [https://www.imm.fraunhofer.de/de/expertise\\_technologien/reaktorentwicklung.html](https://www.imm.fraunhofer.de/de/expertise_technologien/reaktorentwicklung.html).
- [11] <http://www.chemie.de/news/1155627/reaktionskalorimetrie-in-mikroreaktoren.html>.
- [12] [www.velocys.com](http://www.velocys.com).
- [13] <https://www.micronit.de/de/microfluidic-chips/mikroreaktoren/>.
- [14] <http://www.microinnova.com/index.php/en/technology/process-intensification>.
- [15] I. Rossetti, *Catalysis Today* **2018**, 20 – 31.

- [16] V. Hessel, H. Löwe, *Chemie Ingenieur Technik* **2002**, 74, 185 – 207.
- [17] *Micro Downflow Technologie*, <https://www.hte-company.com/> **2018**.
- [18] V. Hessel, H. Löwe, *Chemie Ingenieur Technik* **2002**, 74, 17 – 30.
- [19] *Frauenhofer ICT*.
- [20] IMM, *Nachhaltige Stärkung des Wissenschaftsstandorts Mainz durch Spitzenforschung im Bereich der angewandten Mikrostrukturtechnik*, Vol. 2013.
- [21] M. K. Silva, V. T. Mochi, D. A. Conceicao, M. A. Avila, M. Mori, *Chemical Engineering Transactions* **2011**, 24, 1447 – 1451.
- [22] J. Aubin, D. Fletcher, J. Bertrand, C. Xuereb, *Chemical Engineering Technology* **2003**, 26 (12), 1262 – 1270.
- [23] P. Sobieszuk, P. Cyganski, R. Pohorecki, *Chemical Engineering Research and Design* **2010**, 88, 263 – 269.
- [24] R. Güttel, U. Kunz, T. Turek, *Chemical Engineering Technology* **2008**, 31 (5), 746 – 754.
- [25] Y. Zhao, G. Chen, Q. Yuan, *AIChE J.* **2006**, 52 (12), 4052 – 4060.  
DOI: 10.1002/aic.11029.
- [26] Y. Zhao, G. Chen, C. Ye, Q. Yuan, *Chemical Engineering Science* **2013**, 87, 122 – 132. DOI: 10.1016/j.ces.2012.10.011.
- [27] H. D. Baehr, K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*, 7th ed., Springer Verlag, Heidelberg Berlin **2010**.
- [28] T. Zhang, B. Cao, Y. Fan, Y. Gonthier, L. Luo, S. Wang, *Chemical Engineering Science* **2011**, 66 (23), 5791 – 5803. DOI: 10.1016/j.ces.2011.07.035.
- [29] J. Aubin, R. Pohorecki, P. Sobieszuk, *Hydrodynamics and Mass Transfer in Gas-Liquid flows in Microreactors*, Berlin **2011**.
- [30] T. Abadie, J. Aubin, D. Legendre, C. Xuereb, *Congres Francais de Mecanique* **2011**.
- [31] P. L. Suryawanshi, S. P. Gumfekar, B. A. Bhanvase, S. H. Sonawane, M. S. Pimplapure, *Chemical Engineering Science* **2018** (189), 431 – 448.

- [32] J. Yue, L. Luo, Y. Gonthier, G. Chen, Q. Yuan, *Chemical Engineering Science* **2009** (64), 3697 – 3708.
- [33] G. Emig, E. Klemm, *Grundlagen der chemischen Reaktionen in mehrphasigen Systemen: Technische Chemie - Einführung ind die chemische Reaktionstechnik*, Springer, Germany **2005**, 5 (12), 317 – 360.
- [34] M. Baerns, *Technische Chemie*, Wiley-VCH **2006**.
- [35] W. Brötz, *Grundriss der Chemischen Reaktionstechnik*, Verlag Chemie **1958**.
- [36] R. Güttel, *Rechnergestützte Auslegung Chemischer Reaktoren: Skript zur Vorlesung*, Institut für Chemische Verfahrenstechnik **2012**.
- [37] T. Turek, *Nichtkatalytische Mehrphasenreaktionen: Skript zur Vorlesung*, Institut für Chemische Verfahrenstechnik **2009**.
- [38] D. S. Christen, *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik: Kaptiel 8 Stofftransport*, Springer Verlag, Heidelberg **2010**.
- [39] W. Ehrfeld, M. Matlosz, J. P. Baselt, *Microreaction Technology IMRET 5: Proceedings of the Fifth International Conference on Microreaction Technology*, Springer Verlag und Heidelberg GmbH & Co **2002**.
- [40] J. Hagen, *Chemiereaktoren - Auslegung und Simulation*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2004**.
- [41] A. G. Bussard, Y. G. Waghmare, K. M. Dooley, F. C. Knopf, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, 47 (14), 4623 – 4631.  
DOI: 10.1021/ie701708w.
- [42] V. Meille, C. de Bellefon, D. Schweich, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, 41 (7), 1711 – 1715. DOI: 10.1021/ie010460g.
- [43] M. Irfan, E. Petricci, T. N. Glasnov, M. Taddei, C. O. Kappe, *Eur. J. Chem.* **2009**, 1327 – 1334. DOI: 10.1002/ejoc.200801131.
- [44] X. Wang, Y. Nie, J. L. C. Lee, S. Jaenicke, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 317 (2), 258 – 265. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.10.038.
- [45] L. Kiwi-Minsker, M. Ruta, T. Eslanloo-Pereira, B. Bromley, *Chemical Engineering and Processing* **2010**, 49, 973 – 978.



- [46] C. V. Rode, R. V. Chaudhari, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994**, 33 (7), 1645 – 1653. DOI: 10.1021/ie00031a001.
- [47] M. Rosales, R. Vallejo, J. Soto, L. Bastidas, K. Molina, P. Baricelli, *Catal Lett* **2010**, 134 (1-2), 56 – 62. DOI: 10.1007/s10562-009-0225-3.
- [48] M. Safamirzaei, H. Modarress, M. Mohsen-Nia, *Fluid Phase Equilibria* **2010**, 289 (1), 32 – 39. DOI: 10.1016/j.fluid.2009.10.012.
- [49] N. Mas, A. Günther, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, 48, 1428 – 1434.
- [50] R. D. Chambers, D. Holling, A. J. Rees, G. Sandford, *Journal of Fluorine Chemistry* **2002**, 119, 81 – 82.
- [51] N. Ignat'ev, P. Sartori, *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, 103 (1), 57 – 61. DOI: 10.1016/S0022-1139(99)00253-5.
- [52] P. Löb, H. Löwe, V. Hessel, *Journal of Fluorine Chemistry* **2004**, 125 (11), 1677 – 1694. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2004.09.006.
- [53] K. Yogish, N. V. S. Sastri, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1988**, 27 (6), 909 – 915. DOI: 10.1021/ie00078a002.
- [54] O. Jogunola, T. Salmi, M. Kangas, J. P. Mikkola, *Chemical Engineering Journal* **2012**, 203 (0), 469 – 479. DOI: 10.1016/j.cej.2012.06.085.
- [55] Y. Takebayashi, K. Sue, S. Yoda, T. Furuya, K. Mae, *Chemical Engineering Journal* **2012**, 180 (0), 250 – 254. DOI: 10.1016/j.cej.2011.11.031.
- [56] P. W. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, 1st ed., Springer Verlag, Niederland **2004**.
- [57] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim **2008**.
- [58] Laboratory for Thermophysical Properties GmbH, *Messung der Gaslöslichkeiten in einer Flüssigkeit mit einer statischen Phasengleichgewichtsapparatur*, Oldenburg **2013**.
- [59] R. M. Machado, *ALR Application Note*, 2007.
- [60] E. Brunner, *Journal of Chemical & Engineering Data* **1985**, 30 (3), 269 – 273. DOI: 10.1021/je00041a010.

- [61] F. Gibanel, M. C. López, F. M. Royo, J. Santafé, J. S. Urieta, *J Solution Chem* **1993**, 22 (3), 211 – 217. DOI: 10.1007/bf00649244.
- [62] C. Vogelpohl, C. Brandenbusch, G. Sadowski, *The Journal of Supercritical Fluids* **2013**, 81, 23 – 32. DOI: 10.1016/j.supflu.2013.04.006.
- [63] C. Vogelpohl, C. Brandenbusch, G. Sadowski, *The Journal of Supercritical Fluids* **2014**, 88, 74 – 84. DOI: 10.1016/j.supflu.2014.01.017.
- [64] T. Elperin, A. Fominykh, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **1999**, 42 (1), 153 – 163. DOI: 10.1016/S0017-9310(98)00131-8.
- [65] S. Irandoust, S. Ertlé, B. Andersson, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1992**, 70 (1), 115 – 119. DOI: 10.1002/cjce.5450700116.
- [66] J.M. van Baten, R. Krishna, *Chemical Engineering Science* **2004**, 59 (12), 2535 – 2545. DOI: 10.1016/j.ces.2004.03.010.
- [67] M. Roudet, K. Loubiere, C. Gourdon, M. Cabassud, *Chemical Engineering Science* **2011**, 2011 (66), 2974 – 2990.
- [68] C. O. Vandu, H. Liu, R. Krishna, *Chemical Engineering Science* **2005**, 60 (22), 6430 – 6437. DOI: 10.1016/j.ces.2005.01.037.
- [69] Gorazd Bercić, Albin Pintar, *Chemical Engineering Science* **1997**, 52 (21–22), 3709 – 3719. DOI: 10.1016/S0009-2509(97)00217-0.
- [70] C. Li, C. Zhu, Y. Ma, D. Liu, X. Gao, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2014**, 78 (0), 1055 – 1059. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.07.071.
- [71] F. Gracia-Ochoa, E. Gomez, *Chemical Engineering Science* **2004** (59), 2489 – 2501.
- [72] D. Herskowits, V. Herskowits, K. Stephan, A. Tamir, *Chemical Engineering Science* **1990**, 45 (5), 1281 – 1287. DOI: 10.1016/0009-2509(90)87120-H.
- [73] E. Dłuska, S. Wroński, T. Ryszczuk, *Experimental Thermal and Fluid Science* **2004**, 28 (5), 467 – 472. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2003.06.003.
- [74] A. Heyouni, Roustan, M., Do-Quang, Z., *Chemical Engineering Science* **2002**, 54, 3325 – 3333.

- [75] J.-P. Thommen, A.-K. Achleitner, *Allgemeine Betriebswirtschaftslehre umfassende Einführung aus managementorientierter Sicht: Arbeitsbuch. Repetitionsfragen, Aufgaben, Lösungen*, 7th ed., Springer Gabler, Wiesbaden **2013**.
- [76] R. Güttel, T. Turek, *Chemical Engineering Science* **2009**, 64, 955 – 964.
- [77] R. Güttel, T. Turek, *Energy Technology* **2016**, 4, 44 – 54.  
DOI: 10.1002/ente.201500257.
- [78] [http://www.ltf-gmbh.com/referenzen/mrt\\_industrie.html](http://www.ltf-gmbh.com/referenzen/mrt_industrie.html).
- [79] P. Sobieszuk, R. Pohorecki, *Chemical Engineering and Processing* **2010**, 49, 820 – 824.
- [80] B. Zhao, J. Wang, W. Yang, Y. Jin, *Chemical Engineering Journal* **2003**, 96 (1–3), 23 – 27. DOI: 10.1016/j.cej.2003.08.010.
- [81] M. Pipathattakul, O. Mahian, A. S. Dalkilic, S. Wongwises, *Experimental Thermal and Fluid Science* **2014**, 57 (0), 420 – 424.  
DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2014.06.006.
- [82] N. Shao, A. Gavriilidis, P. Angeli, *Chemical Engineering Journal* **2010**, 160 (3), 873 – 881. DOI: 10.1016/j.cej.2010.02.049.



## Anhang A

### Löslichkeitsmessung

Die folgenden Abbildungen stellen die jeweilige Steigung, aus der der  $k_L a$ -Wert ermittelt wird, dar. Tabelle 19 listet die Mittelwerte und Standardabweichungen der volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten bei verschiedenen Rührerdrehzahlen und Temperaturen auf. Tabelle 20 zeigt eine Übersicht über die Versuche zur Bestimmung der Henry-Koeffizienten. Die Ergebnisse dieser Löslichkeitsmessungen, die am LTP in Oldenburg durchgeführt wurden, sind anschließend in Tabelle 21 aufgelistet

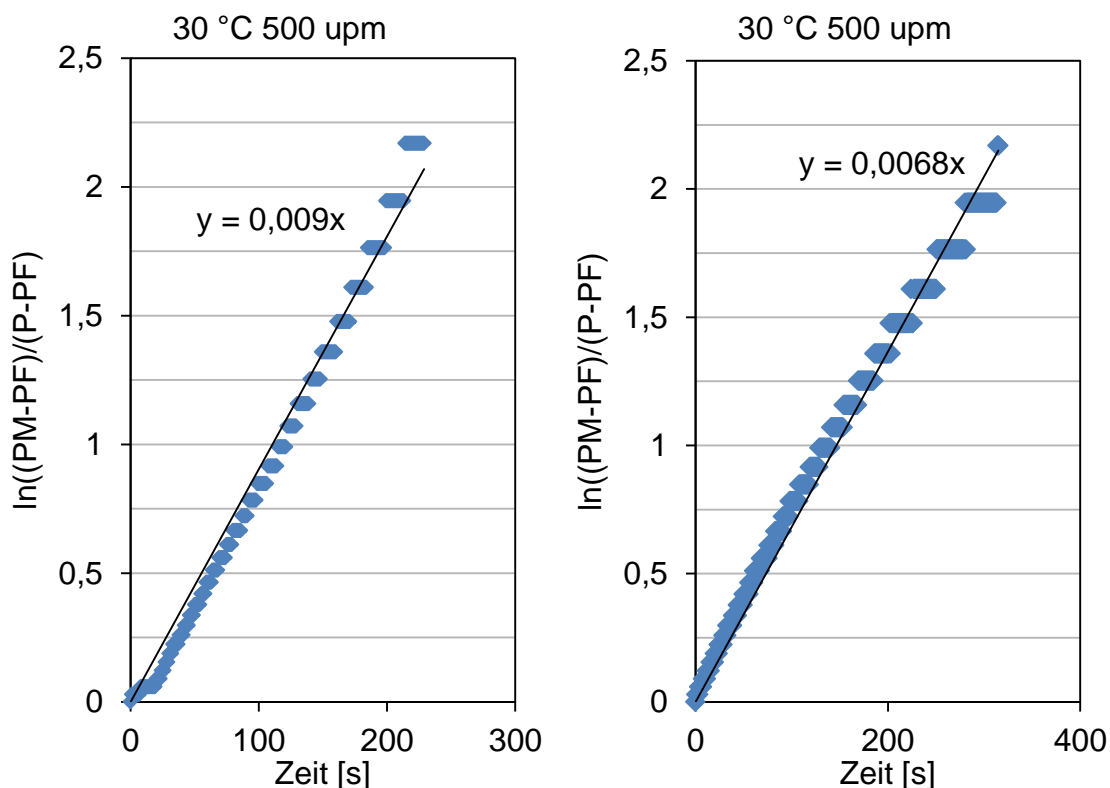


Abbildung 44: Bestimmung des  $k_L a$ -Wertes für 30 °C bei 500 upm bei einem Arbeitsdruck von 5 bar

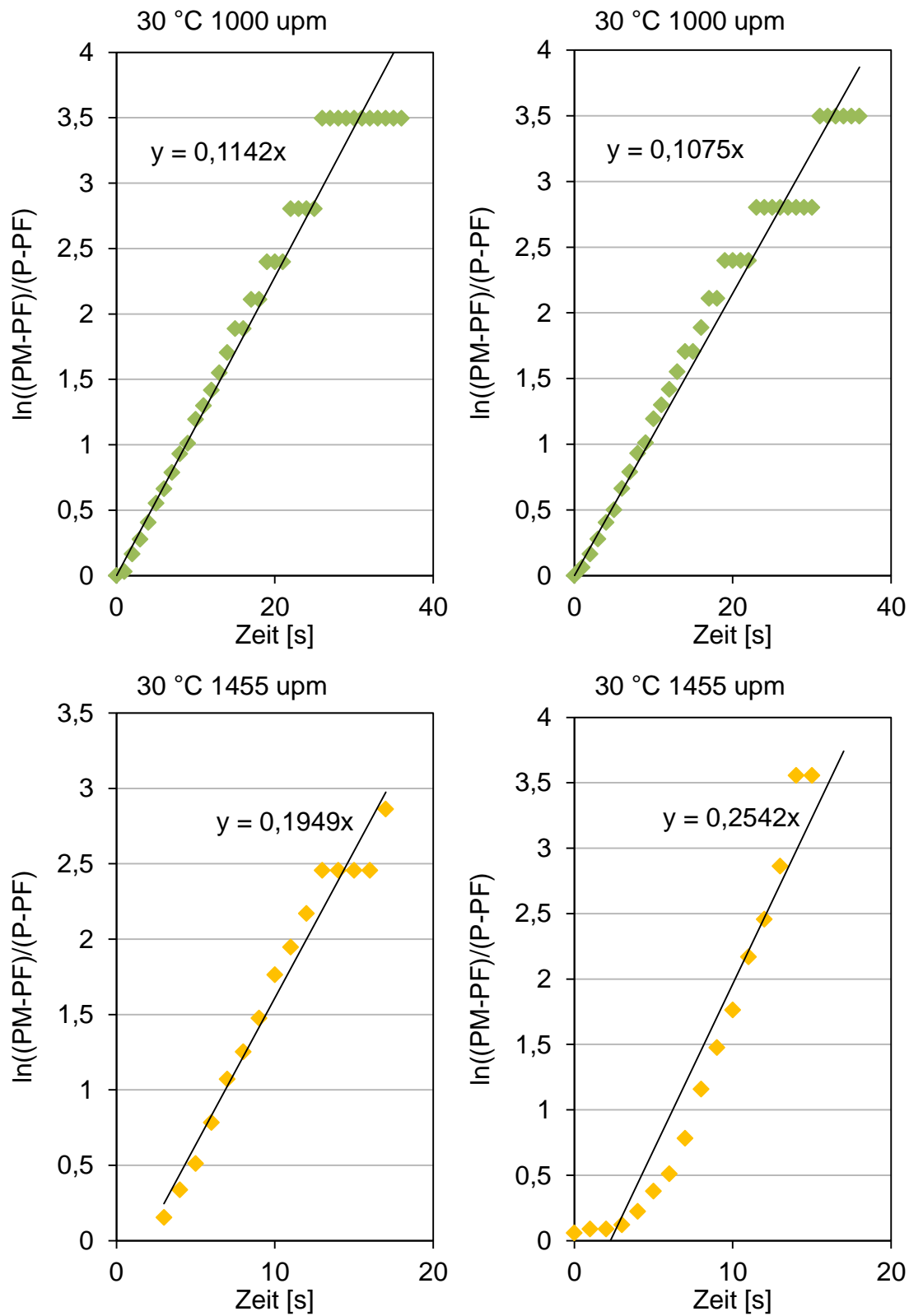


Abbildung 45: Bestimmung des  $k_L a$ -Wertes für 30 °C bei 1000 upm (oben) und 1455 upm (unten) bei einem Arbeitsdruck von 5 bar

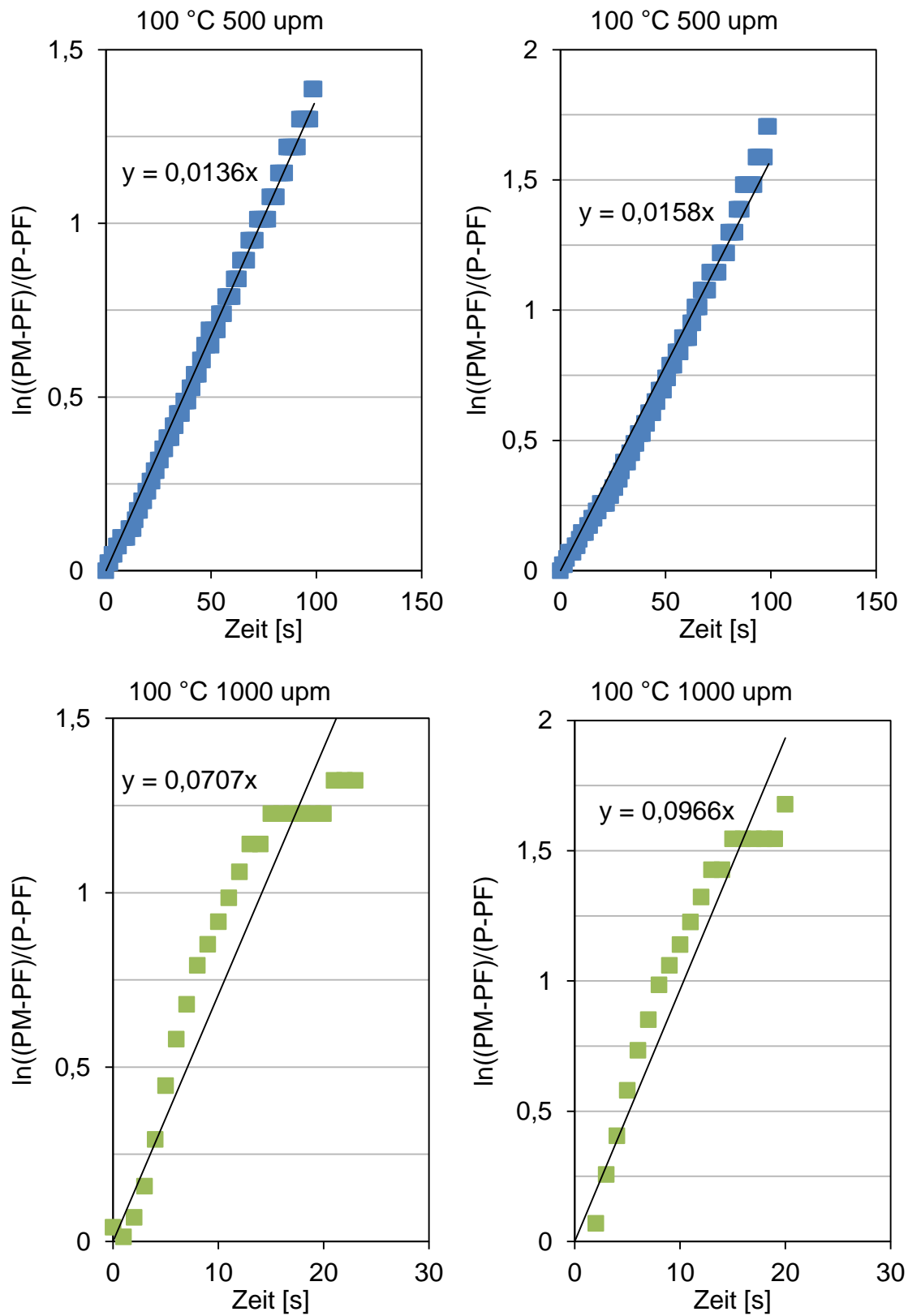


Abbildung 46: Bestimmung des  $k_L a$ -Wertes für 100 °C bei 500 upm (oben) und 1000 upm (unten) bei einem Arbeitsdruck von 5 bar

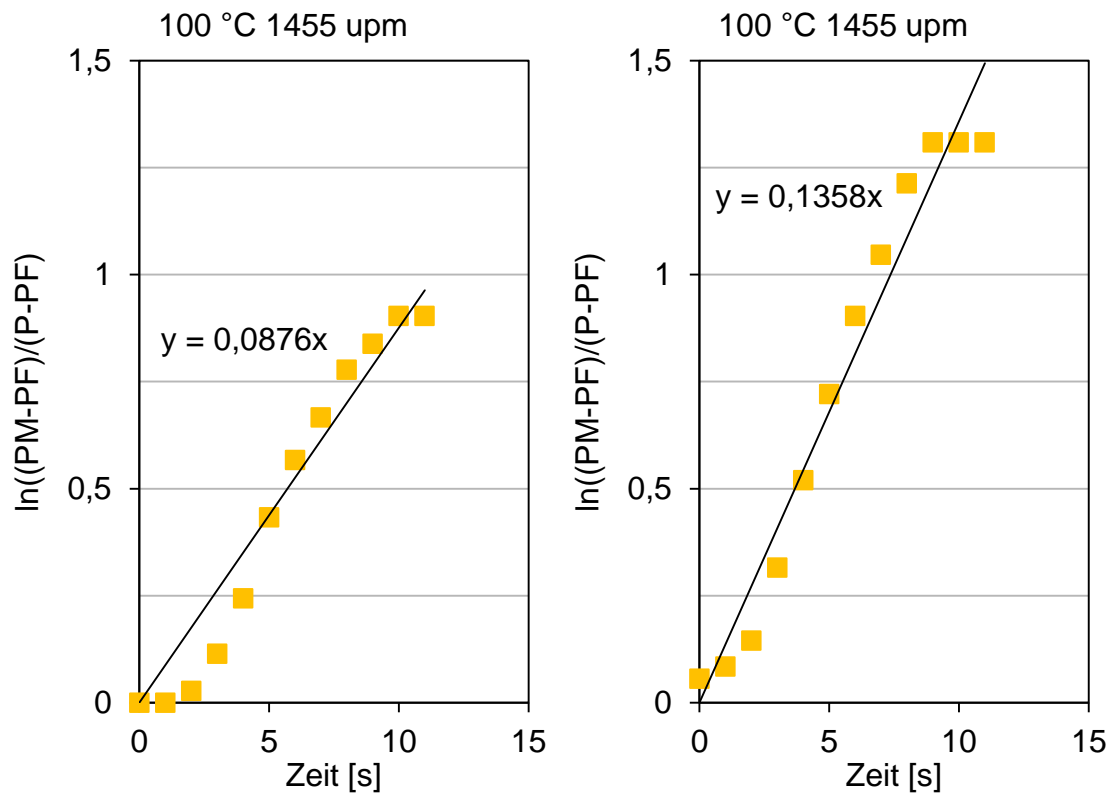


Abbildung 47: Bestimmung des  $k_La$ -Wertes für 100 °C bei 1455 upm bei einem Arbeitsdruck von 5 bar

Tabelle 19: Übersicht der Mittelwerte der bestimmten volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten und derer Standardabweichung für Temperaturen von 30 °C bis 110 °C und einem Druckbereich von 5 bar mit 10 Gew.-% Eduktlösung

$k_La$ -Wert	Standard- abweichung	Temperatur- Bereich	Druck- Bereich	Rührer- Drehzahl
[1/s]	[ 1/s ]	[°C]	[bar]	[upm]
0,00734	0,00102	30	5	500
0,01145	0,00000	50	5	500
0,02170	0,00000	80	5	500
0,01228	0,00141	100	5	500



<b>k<sub>L</sub>a-Wert</b>	<b>Standard- abweichung</b>	<b>Temperatur- Bereich</b>	<b>Druck- Bereich</b>	<b>Rührer- Drehzahl</b>
<b>[1/s]</b>	<b>[ 1/s ]</b>	<b>[°C]</b>	<b>[bar]</b>	<b>[upm]</b>
0,01680	0,00000	110	5	500
0,10700	0,00560	30	5	1000
0,09988	0,00842	50	5	1000
0,09875	0,00557	80	5	1000
0,08058	0,00464	100	5	1000
0,04659	0,00335	110	5	1000
0,20921	0,02803	30	5	1455
0,09904	0,02167	100	5	1455

**Tabelle 20: Übersicht der Versuche zur Bestimmung der Henry-Koeffizienten für Temperaturen von 25 °C bis 100 °C und einem Druckbereich von 0 bar bis 20 bar**

<b>Henry-Koeffizient</b>	<b>Temperatur- Bereich</b>	<b>Druck- Bereich</b>	<b>Zusammensetzung Flüssigkeitsphase</b>	<b>Rührer- Drehzahl</b>
<b>[bar*(mol/mol)]</b>	<b>[°C]</b>	<b>[bar]</b>	<b>[Gew.-% EC]</b>	<b>[upm]</b>
3971	25	0-20	10	-
3212	50	0-20	10	-
2324	100	0-20	10	-

**Tabelle 21: Löslichkeitsversuche des LTPs Oldenburg von Wasserstoff in einer Lösung, bestehend aus 10 Gew.-% Ethylcinnamat in Tetrahydrofuran, für 25 °C, 50 °C und 100 °C**

<b>Temperatur</b>	<b>Löslichkeit</b>	<b>Systemdruck</b>	<b>Druck</b>
<b>[°C]</b>	<b>[mol/mol]</b>	<b>[bar]</b>	<b>[bar]</b>
25	0,00000	0,212	0,000
25	0,00013	0,738	0,526
25	0,00024	1,182	0,970
25	0,00033	1,581	1,369
25	0,00058	2,589	2,377
25	0,00088	3,787	3,575
25	0,00130	5,538	5,326
25	0,00262	10,729	10,517
25	0,00396	16,145	15,933
25	0,00540	21,413	21,202
50	0,00000	0,564	0,000
50	0,00004	0,697	0,133
50	0,00013	1,001	0,437
50	0,00043	1,986	1,422
50	0,00070	2,869	2,306
50	0,00107	4,107	3,544
50	0,00147	5,303	4,740
50	0,00270	9,177	8,614

---

<b>Temperatur</b>	<b>Löslichkeit</b>	<b>Systemdruck</b>	<b>Druck</b>
<b>[°C]</b>	<b>[mol/mol]</b>	<b>[bar]</b>	<b>[bar]</b>
50	0,00442	14,788	14,227
50	0,00643	21,171	20,611
100	0,00000	2,627	0,000
100	0,00074	4,382	1,757
100	0,00123	5,500	2,877
100	0,00204	7,358	4,736
100	0,00288	9,391	6,772
100	0,00358	11,001	8,384
100	0,00497	14,253	11,639
100	0,00668	18,132	15,524
100	0,00733	19,581	16,974
100	0,00834	21,936	19,331

---

## Anhang B

### Bestimmung der Reaktionskinetik – Versuchsplan

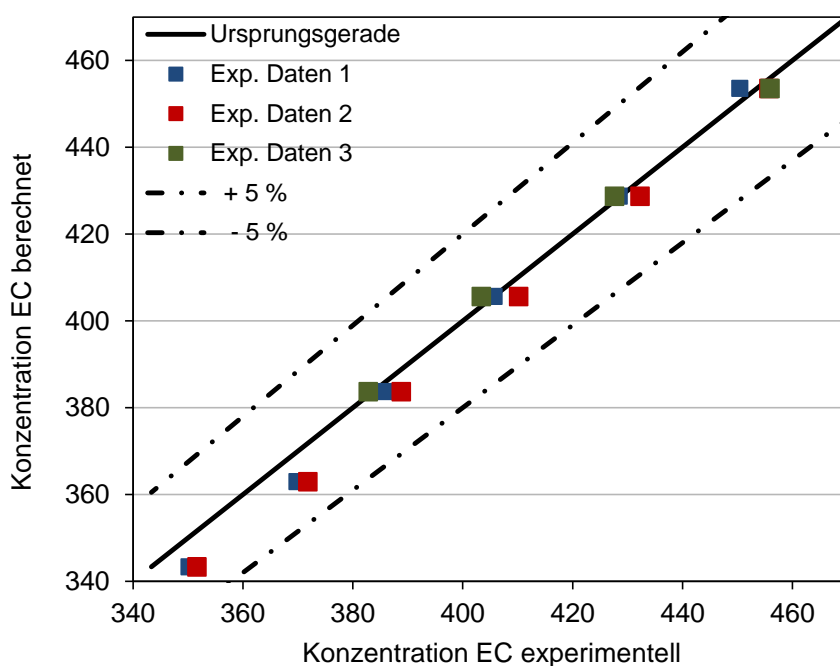
In der nachfolgenden Tabelle sind die erfolgreich durchgeführten Versuche in einem diskontinuierlichen Rührkessel zur Bestimmung der Kinetik aufgelistet. Der Temperaturbereich liegt zwischen 30 °C und 120 °C, der Druckbereich zwischen 2 bar und 146 bar. Weiter sind ergänzend zu Kapitel 5 Paritätsdiagramme für 40 °C, 50 °C und 60 °C bei 5 bar dargestellt.

**Tabelle 22: Durchgeführte Versuche in einem diskontinuierlichen Rührkessel bei Temperaturen zwischen 30 °C und 120 °C und einem Druckbereich von 2 bar bis 146 bar.**

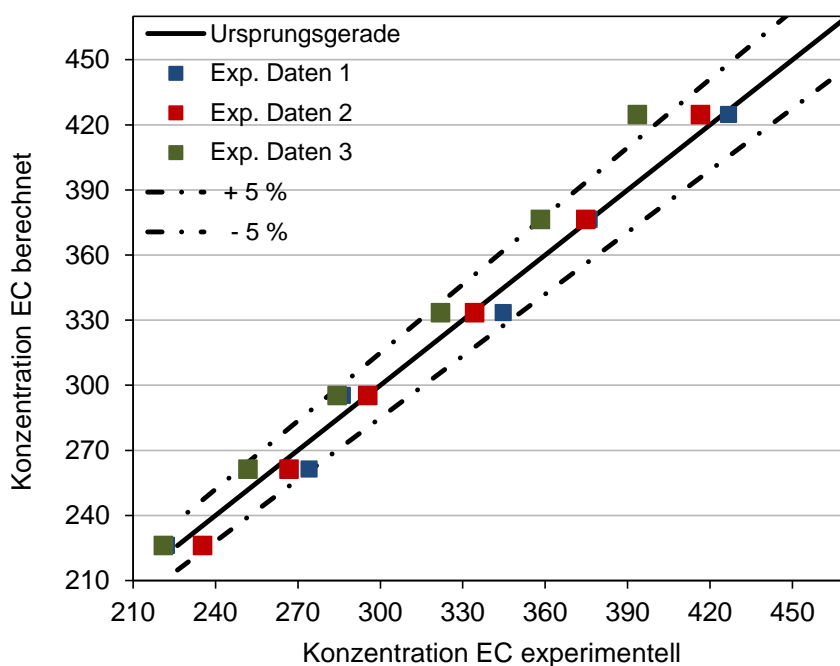
Temperatur	Druck	Edukt-Konzentration	Katalysator-Konzentration	Rührer-drehzahl	Anzahl Versuche
[°C]	[bar]	[Gew.-%]	[Mol.-%]	[upm]	[-]
30	2	10	1	1000	1
30	5	10	1	1000	3
30	5	10	1	500	1
30	10	10	1	1000	2
30	20	5	2	1000	1
30	20	10	1	1000	1
30	20	20	0,5	1000	1
30	20	40	0,25	1000	1
40	5	10	1	1000	3

Temperatur	Druck	Edukt-Konzentration	Katalysator-Konzentration	Rührer-drehzahl	Anzahl Versuche
[°C]	[bar]	[Gew.-%]	[Mol.-%]	[upm]	[-]
50	5	10	1	1000	4
50	20	5	2	1000	1
50	20	10	1	1000	1
50	20	20	0,5	1000	1
50	20	40	0,25	1000	1
50	50	10	1	1000	2
50	100	10	1	1000	2
50	146	10	1	1000	2
60	5	10	1	1000	2
80	5	10	1	1000	3
80	5	10	1	0	1
80	5	5	1	1000	3
80	5	10	1	500	1
80	10	10	1	1000	2
80	20	5	2	1000	1
80	20	10	1	1000	1
80	20	20	0,5	1000	1
80	20	40	0,25	1000	1

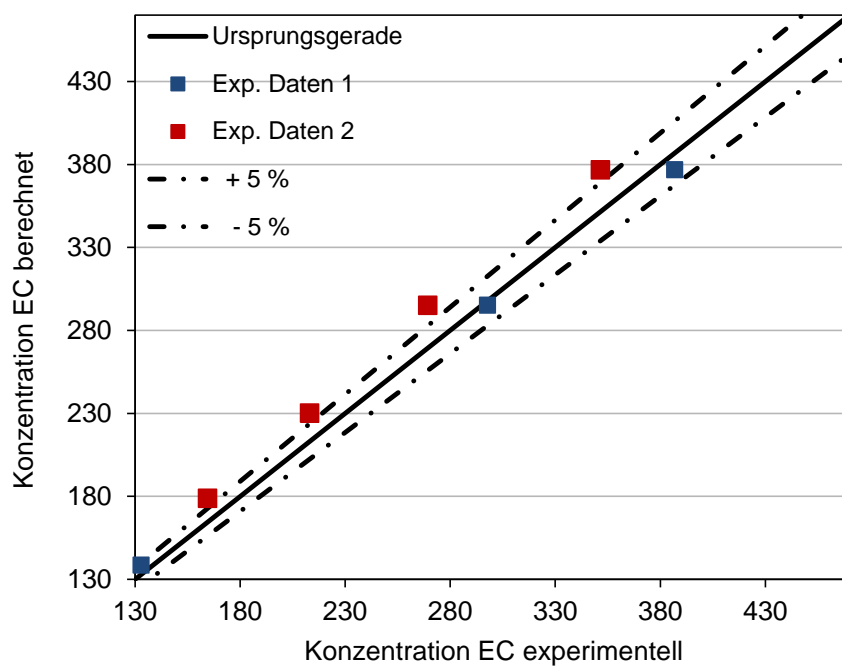
<b>Temperatur</b>	<b>Druck</b>	<b>Edukt- Konzentration</b>	<b>Katalysator- Konzentration</b>	<b>Rührer- drehzahl</b>	<b>Anzahl Versuche</b>
<b>[°C]</b>	<b>[bar]</b>	<b>[Gew.-%]</b>	<b>[Mol.-%]</b>	<b>[upm]</b>	<b>[-]</b>
80	100	10	1	1000	1
80	5	10	1	1455	3
100	5	10	1	1000	2
100	5	10	1	-	1
100	10	10	1	1000	2
100	20	5	2	1000	1
100	20	10	1	1000	1
100	20	20	0,5	1000	1
100	20	40	0,25	1000	1
100	5	10	1	500	2
100	5	10	1	1455	3
110	10	10	1	1000	2
110	20	10	1	1000	1
110	5	10	1	1000	2
110	5	10	1	500	1
115	10	10	1	1000	2
115	5	10	1	1000	1
120	5	10	1	1000	2



**Abbildung 48:** Paritätsdiagramm für die experimentell bestimmte Konzentration im Vergleich zur theoretisch berechneten Konzentration des Ethylcinnamat bei Reaktionsbedingungen von 40 °C und 5 bar



**Abbildung 49:** Paritätsdiagramm für die experimentell bestimmte Konzentration im Vergleich zur theoretisch berechneten Konzentration des Ethylcinnamat bei Reaktionsbedingungen von 50 °C und 5 bar



**Abbildung 50: Paritätsdiagramm für die experimentell bestimmte Konzentration im Vergleich zur theoretisch berechneten Konzentration des Ethylcinnamat bei Reaktionsbedingungen von 60 °C und 5 bar**



## Anhang C

### Mikroreaktionsanlage Gas-Flüssig-Reaktion – Versuchsplan

Eine Übersicht über alle durchgeführten Versuche mit der Mikroreaktionsanlage ist in Tabelle 23 gegeben. In die Auswertung bezüglich der Verbesserung des Stofftransportes fließen die Werte aus Tabelle 24 ein. Im Anschluss an die Auflistung der Versuche sind die jeweiligen Fließbilder der unterschiedlichen Aufbauten dargestellt, aus der sich der endgültige Aufbau (siehe Kapitel 6.1) ergeben hat.

**Tabelle 23: Auflistung der durchgeführten Versuche mit einem 3 mm T-Stück und Mikromischern aus Glas bei unterschiedlichen Temperaturen, Drücken und Rohrbündel zur Verlängerung der Verweilzeitstrecke**

Temperatur	Druck	Volumenstrom Flüssigkeit	Volumenstrom Gas	Umsatz	Reaktor
[°C]	[bar]	[ml/min]	[mln/min]	[%]	[-]
RT	-	1	1	0,17	3 mm T- Stück mit 2 m PFA- Schlauch als VWZ-Strecke
RT	-	1	1	0,21	
RT	-	1	1	0,10	
RT	-	1	10	0,33	
RT	-	1	5	0,34	
RT	-	1	20	0,48	
RT	-	4	2	0,76	
RT	-	8	2	0,48	
RT	-	20	40	0,32	
RT	-	4	40	0,78	

Temperatur	Druck	Volumenstrom	Volumenstrom	Umsatz	Reaktor
		Flüssigkeit	Gas		
[°C]	[bar]	[ml/min]	[mln/min]	[%]	[-]
RT	-	2	2	0,14	3 mm T-Stück mit 2 m PFA-Schlauch als VWZ-Strecke
RT	-	2	2	0,15	
RT	-	2	4	0,18	
RT	-	2	4	0,23	
RT	-	2	4	0,74	
RT	-	2	10	1,02	
RT	-	2	10	1,01	
RT	-	2	40	1,80	
RT	-	2	40	1,79	
RT	-	1	40	2,05	
46,0	0,42	2	6	0,78	3 mm T-Stück und XXL-ST-02 Mikromischer mit 1 m PFA-Schlauch als VWZ-Strecke
46,0	0,42	2	6	0,73	
49,0	0,70	2	10	0,95	
49,0	0,70	2	10	1,18	
50,0	1,96	10	30	1,06	
50,0	1,96	10	30	1,25	
50,0	1,00	2	6	0,95	
50,0	1,00	2	6	2,04	

Temperatur	Druck	Volumenstrom	Volumenstrom	Umsatz	Reaktor
		Flüssigkeit	Gas		
[°C]	[bar]	[ml/min]	[mln/min]	[%]	[-]
50,0	1,00	2	6	1,91	3 mm T-Stück und XXL-ST-02 Mikromischer mit 1 m PFA-Schlauch als VWZ-Strecke
50,0	2,05	2	6	2,78	
76,0	2,90	2	10	8,60	
77,0	3,90	2	10	11,93	
80,0	2,60	1	10	11,54	
81,0	2,70	1	10	10,91	
80,6	2,80	1	20	10,34	
80,6	3,30	1	20	11,70	
80,7	3,30	1	20	12,05	
80,6	2,69	2	10	9,97	
80,5	3,05	2	10	11,36	
80,5	2,73	1	10	12,57	
80,6	2,95	1	10	13,88	
80,4	3,04	1	20	12,29	
80,6	3,00	1	20	11,59	
80,7	4,00	1	20	14,43	
81,1	2,86	1	10	1,74	Micromischer Typ D-X mit
81,1	3,02	1	10	1,83	

Temperatur	Druck	Volumenstrom	Volumenstrom	Umsatz	Reaktor
		Flüssigkeit	Gas		
[°C]	[bar]	[ml/min]	[mln/min]	[%]	[-]
81,1	2,95	2	10	2,12	0,5 m PFA-Schlauch als VWZ-Strecke
81,1	3,19	2	10	2,12	
81,1	2,84	1	20	1,93	
81,0	2,91	1	20	1,61	Micromischer Typ D-X mit 1,5 m PFA-Schlauch als VWZ-Strecke
81,2	2,22	1	10	2,87	
81,2	2,24	1	10	2,84	
81,2	2,59	1	20	2,61	
81,1	3,01	1	20	2,51	
81,1	2,90	2	10	2,91	
81,1	3,10	2	10	3,18	
81,0	3,92	2	10	4,04	
81,1	4,01	2	10	4,08	

**Tabelle 24: Auflistung der Versuche bei unterschiedlichen Volumenstromverhältnissen bei 5 bar und 100 °C in der Mikroreaktionsanlage**

<b>Volumenstrom Flüssigkeit [ml/min]</b>	<b>Volumenstrom Gas [mln/min]</b>	<b>Volumenstrom Gas [ml/min]</b>	<b>Verweilzeit Aufbau 1 [min]</b>	<b>Verweilzeit Aufbau 2 [min]</b>
1	5	1,38	3,69	7,06
1	10	2,77	2,33	4,47
1	15	4,15	1,71	3,27
1	20	5,54	1,34	2,57
1	25	6,92	1,11	2,12
1	30	8,31	0,94	1,81
1	35	9,69	0,82	1,57
1	40	11,07	0,73	1,39
2	5	1,38	2,60	4,97
2	10	2,77	1,84	3,53
2	15	4,15	1,43	2,74
2	20	5,54	1,17	2,23
2	25	6,92	0,98	1,89
2	30	8,31	0,85	1,63
2	35	9,69	0,75	1,44
2	40	11,07	0,67	1,29

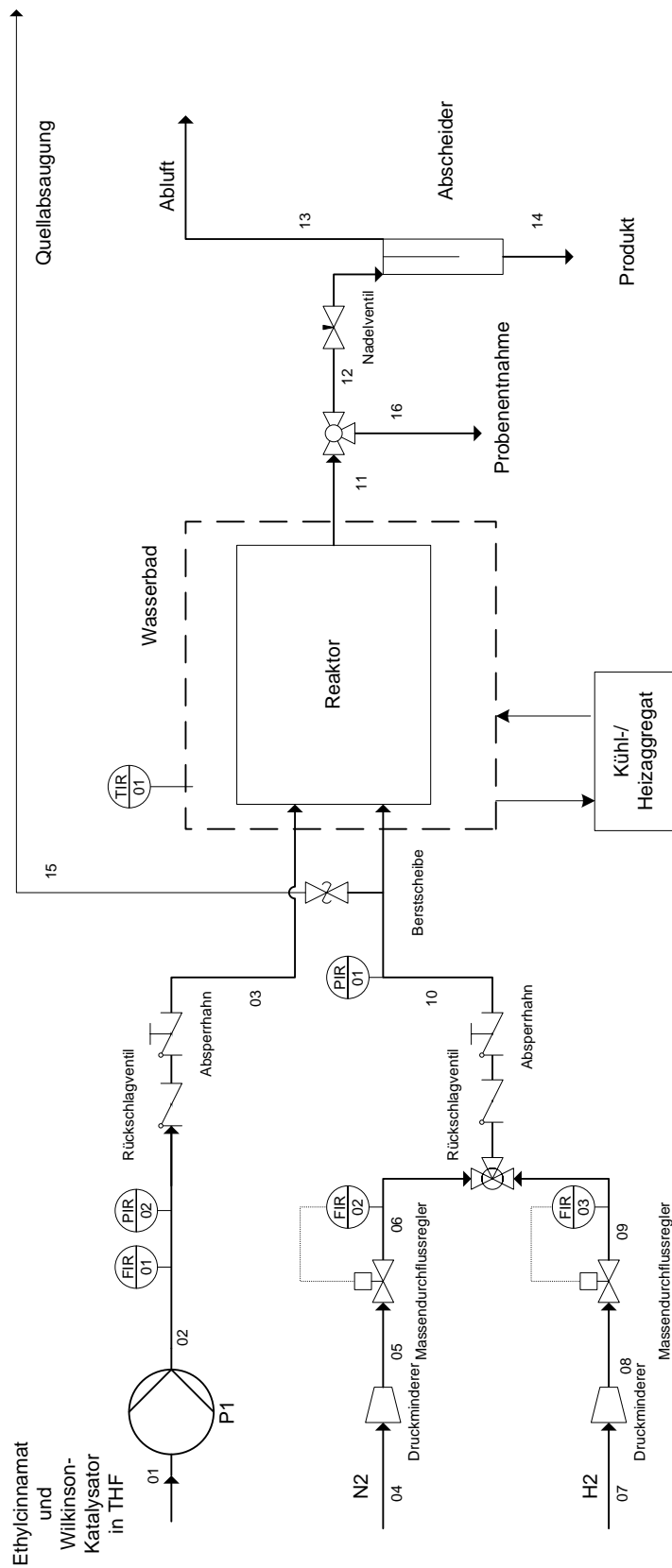


Abbildung 51: Schematisches Fließbild der kontinuierlichen Anlage, Version 1

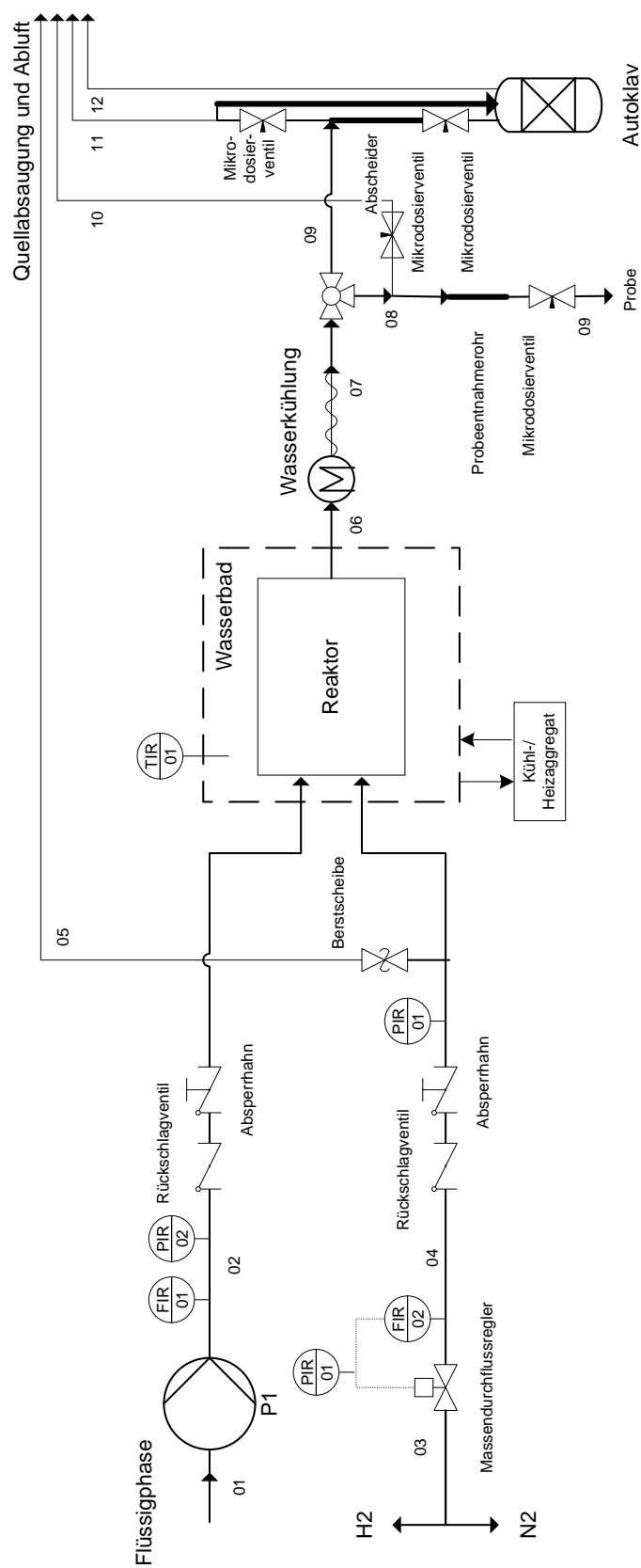
Mit diesem Aufbau konnte kein konstanter Druck in der Anlage realisiert werden. Durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Fluide sind beim Durchströmen des Nadelventils starke Druckschwankungen im System entstanden, die bei Drücken über 3 bar unkontrollierbar waren. Um dies zu verbessern, wird anstelle eines einfachen Mikrodosierventils hinter der Probeentnahme ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 10 mm senkrecht an die Verrohrung angeschlossen. Am unteren und oberen Ende des Rohres wird je ein Mikrodosierventil eingebaut, sodass der Druck nach Auftrennung der beiden Fluide über die Ausströmungsgeschwindigkeiten geregelt wird.

Des Weiteren ist auch die Probeentnahme in diesem Aufbau nicht für höhere Drücke ausgelegt, sodass diese auch verändert werden musste. Gleichzeitig wird eine weitere Probeentnahmestelle hinter dem Abscheider eingebaut. Dadurch soll überprüft werden, ob die Reaktion außerhalb des Wasserbades weiterreagiert.





Die Druckschwankungen im Reaktor sind mit Hilfe der Auftrennung der Fluide unter Druck und anschließenden Ausflussregelung zunächst kontrollierbar. Die zwei Probeentnahmestellen und ihre Ergebnisse zeigen, dass vor und nach dem Abscheider veränderte Werte vorliegen. Die Reaktion läuft auf dem Weg in den Rohren weiter. Um bei unterschiedlichen Verweilzeiten im Reaktor Ergebnisse sinnvoll vergleichen zu können, muss die Reaktion definiert gestoppt werden. Dies wird durch eine Wasserkühlung unmittelbar hinter dem Wasserbad verwirklicht. Da die Probeentnahme für höhere Drücke immer noch nicht optimal erfolgt, wird zunächst ein Dreiwegeventil eingebaut. Anschließend folgt ein Stück Rohr, in dem immer die gleiche Menge an Fluidlösung gesammelt wird. Um nun nicht einen Druckstoß bei Öffnen des Ventils im Proberöhrchen zu haben, wird zunächst erst ein Mikrodosierventil geöffnet um überschüssiges Gas abzulassen.



**Abbildung 53: Schematisches Fließbild der kontinuierlichen Anlage, Version 3**

Das Ablassen des überschüssigen Gases im Probeentnahmerohr erweist sich als schwierig, da mit Öffnen des Ventils durch den bestehenden Druck die gesamte Probe in die Abluft befördert wird. Die Probeentnahmestelle wird durch ein weiteres Rohr ergänzt, welches einen weiteren Durchmesser aufweist. Die Probe wird somit zunächst in ein definiertes Rohrvolumen eingelassen, das Ventil geschlossen und anschließend wird die Probe durch ein weiteres Ventil in ein Rohr mit größerem Durchmesser abgelassen. Durch die Querschnittserweiterung wird der Druck abgesenkt und die Probe kann anschließend aus dem Rohr genommen werden. Weiter wurde aus Versuchen deutlich, dass der Abscheider vor dem Autoklav überflüssig und eher störend für die Druckhaltung ist. Im endgültigen Aufbau wird das Gemisch direkt in den Autoklaven geleitet. Das Gas wird über ein Ventil abgelassen und somit der Druck reguliert, die Flüssigkeit bleibt bis Ende des Versuches im Autoklaven. Da der Autoklav in diesem Aufbau die gesamte Zeit unter Druck steht, muss auch hier ein Sicherheitsventil eingebaut werden. Zudem wird ein weiterer Drucksensor eingebaut, der auch mit dem Prozessleitsystem überprüft werden kann.

## Symbolverzeichnis

Tabelle 25: Obere Indizes

Symbol	Bezeichnung
*	Gleichgewichtszustand
B	Stoff B
m	partielle Reaktionsordnung

Tabelle 26: Untere Indizes

Symbol	Bezeichnung
A	Stoff A
B	Stoff B
E	Dampfdruck
F	Löslichkeitsdruck
G	Gasphase
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
Kat	Katalysator
L	Flüssigkeitsphase
M	Gesamtdruck $k_L a$ Messung
R	Reaktor
UC	Unit Cell (Einheitszelle)

Tabelle 27: Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung
AD	Außendurchmesser
EC	Ethylcinnamat (Edukt)
GC	Gas-Chromatographie
Kat	Katalysator
LTP	Laboratory for thermodynamical properties
P	Produkt
PFA	Perfluoralkoxy
THF	Tetrahydrofuran
VWZ	Verweilzeit

Tabelle 28: Griechische Buchstaben

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W}/(\text{m}^2 \text{ K})$
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	$(\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ s})$
$\eta$	Viskosität	$\text{Pa s}$
$\sigma$	Oberflächenspannung	$\text{N/m}$

**Tabelle 29: Abkürzungen**

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>	<b>Einheit</b>
A	Oberfläche	m <sup>2</sup>
a	Spezifische Phasengrenzfläche	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
c <sub>P</sub>	Spezifische Wärmekapazität	J/(kg K)
c	Konzentration	mol/m <sup>3</sup>
Ca	Kapillar-Zahl	-
d	Durchmesser	mm
D	Diffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> /s
E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie	J/mol
H	Enthalpie	J
Ha	Hatta-Zahl	-
j	Geschwindigkeit	m/s
J	Diffusionsfluss	mol/(m <sup>2</sup> s)
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	verschieden
k <sub>L</sub>	Stoffdurchgangskoeffizient	m/s
k <sub>L</sub> a	Spezifischer Stoffübergangskoeffizient	1/s
k <sub>0</sub>	Stoßfaktor	m <sup>3</sup> /(mol s)
L	Länge	m
m	Masse	kg
n	Stoffmenge	mol

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	mol/min
N	Stofffluss	mol/(m <sup>2</sup> s)
p	Druck	bar
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol/(m <sup>3</sup> s)
R	Allgemeine Gaskonstante	J/(K mol)
s	Strecke	m
t	Zeit	s und min
T	Temperatur	°C
V	Volumen	m <sup>3</sup>
$\dot{V}$	Volumenstrom	ml/min
x	Löslichkeit	(mol Stoff)/ (mol Lösungsmittel)

---

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Unterschiedliche Reaktionstypen aus der Literatur .....	21
Tabelle 2: Bezeichnung und Abkürzung von allen in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien .....	27
Tabelle 3: Bezeichnung, Hersteller und Verwendung aller Geräte, die zur Vorbereitung, Durchführung und Analyse der verschiedenen Experimente benötigt werden.....	28
Tabelle 4: Auflistung der Drücke im Reaktor zur Bestimmung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten für 30 °C und 100 °C bei drei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen .....	41
Tabelle 5: Auflistung der Drücke im Reaktor zur Bestimmung des volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten für 30 °C, 50 °C, 80 °C, 100 °C und 110 °C bei 500 upm und 1000 upm .....	44
Tabelle 6: Zusammenfassung der $k_La$ -Werte für unterschiedliche Temperaturen bei 1000 upm in einem 300 mL Autoklav bei 5 bar.....	46
Tabelle 7: Auflistung des Stoßfaktors und der Aktivierungsenergie für eine Reaktion 1. Ordnung bezogen auf das Edukt für den gesamten Temperaturbereich (30 °C-100 °C).....	51
Tabelle 8: Auflistung des Stoßfaktors und der Aktivierungsenergie für eine Reaktion 1. Ordnung bezogen auf das Edukt für den Temperaturbereich 30-60 °C .....	53
Tabelle 9: Auflistung des Stoßfaktors und der Aktivierungsenergie für eine Reaktion 1. Ordnung bezogen auf das Edukt und einer Reaktion 0,4 Ordnung bezogen auf das Gas.....	55
Tabelle 10: Auflistung der berechneten $k_La$ -Werte in Abhängigkeit der Volumenströme .....	76
Tabelle 11: $k_La$ -Werte anderer Arbeiten in Mikroreaktoren .....	79
Tabelle 12: $k_La$ -Werte anderer Arbeiten in unterschiedlichen Reaktoren .....	81



Tabelle 13: $k_L a$ -Werte, spezifische Volumenoberflächen und Stoffdurchgangskoeffizienten anderer Arbeiten in Mikroreaktoren und Gas-Flüssig-Reaktoren .....	82
Tabelle 14: Kapitalkosten .....	88
Tabelle 15: Betriebskosten .....	89
Tabelle 16: Summe der variablen und fixen Kosten .....	89
Tabelle 17: Parameter der Anlagen für die Berechnung des Break-Even-Points .....	90
Tabelle 18: Aufzählung des Erreichen einer Pfropfenströmung bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten und Durchmessern der Mikrokanäle .....	96
Tabelle 19: Übersicht der Mittelwerte der bestimmten volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten und derer Standardabweichung für Temperaturen von 30 °C bis 110 °C und einem Druckbereich von 5 bar mit 10 Gew.-% Eduktlösung .....	IV
Tabelle 20: Übersicht der Versuche zur Bestimmung der Henry-Koeffizienten für Temperaturen von 25 °C bis 100 °C und einem Druckbereich von 0 bar bis 20 bar .....	V
Tabelle 21: Löslichkeitsversuche des LTPs Oldenburg von Wasserstoff in einer Lösung, bestehend aus 10 Gew.-% Ethylcinnamat in Tetrahydrofuran, für 25 °C, 50 °C und 100 °C .....	VI
Tabelle 22: Durchgeführte Versuche in einem diskontinuierlichen Rührkessel bei Temperaturen zwischen 30 °C und 120 °C und einem Druckbereich von 2 bar bis 146 bar. ....	VIII
Tabelle 23: Auflistung der durchgeführten Versuche mit einem 3 mm T-Stück und Mikromischern aus Glas bei unterschiedlichen Temperaturen, Drücken und Rohrbündel zur Verlängerung der Verweilzeitstrecke .....	XIII
Tabelle 24: Auflistung der Versuche bei unterschiedlichen Volumenstromverhältnissen bei 5 bar und 100 °C in der Mikroreaktionsanlage .....	XVII
Tabelle 25: Obere Indizes .....	XXIV
Tabelle 26: Untere Indizes .....	XXIV

Tabelle 27: Abkürzungen .....	XXV
Tabelle 28: Griechische Buchstaben .....	XXV
Tabelle 29: Abkürzungen .....	XXVI

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung verschiedener Strömungsregime in Strömungsrohren .....	10
Abbildung 2: Strömungsbild eines Stickstoff-Wasser Gemisches in runden Kanälen mit unterschiedlichen Durchmessern [28].....	11
Abbildung 3: Zwei-Film-Theorie von Lewis und Whitman .....	15
Abbildung 4: Gas-Flüssig-Reaktionen bei der Firma Merck KGaA .....	23
Abbildung 5: Homogen-katalysierte Hydrierung von Ethylcinnamat.....	24
Abbildung 6 Reaktionsschema einer homogen katalysierten Hydrierung von Ethylcinnamat mit einem Wilkinson-Katalysator .....	26
Abbildung 7: 300 ml Hochdruckautoklav der Firma Premex Reactor AG .....	29
Abbildung 8: Fließbild des Hochdruckautoklaven der Firma Premex Reactor AG.....	30
Abbildung 9: Schematische Darstellung der statischen Phasengleichgewichtsapparatur der Firma LTP [58] .....	32
Abbildung 10: Chromatogramm einer Probe: Peak 1 stellt das Lösungsmittel dar, Peak 2 das Produkt 3-Phenyl-Propionsäure-Ethyl-Ester, Peak 3 das Edukt Ethylcinnamat und Peak 4 den Wilkinson-Katalysator.....	36
Abbildung 11: Druck als Funktion der Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit bei 25, 50 und 100 °C, aus der Steigung ergibt sich der jeweilige Henry-Koeffizient.....	38
Abbildung 12: Experimentell bestimmte Henry-Koeffizienten für ein Ethylcinnamat-THF Gemisch, gemessen von der Firma LTP (blaue Datenpunkte) im Vergleich zu Henry-Koeffizienten für THF aus der Literatur (rote Datenpunkte) für unterschiedliche Temperaturen, Quelle 1 und Quelle 2 entsprechen der Literaturangaben [60, 61] .....	38
Abbildung 13: Gemessener Druckabfall als Funktion der Zeit bei 30 °C (oben) und 100 °C (unten) mit unterschiedlichen Rührerdrehzahlen zur Bestimmung des $k_L a$ -Wertes; Links ist jeweils der erste Test gezeigt, rechts der zweite Test für die Reproduzierung der Werte .....	40

---

Abbildung 14: Bestimmung des $k_La$ -Wertes für 30 °C bei 500 upm (links) und 1000 upm (rechts) bei einem Arbeitsdruck von 5 bar .....	42
Abbildung 15: $k_La$ -Wert in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl für Messungen bei 30 °C (schwarze Datenpunkte) und 100 °C (rote Datenpunkte), die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messwerte dar .....	43
Abbildung 16: $k_La$ -Wert in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl für Messungen bei 30 °C bis 110 °C, die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messwerte dar .....	45
Abbildung 17: Edukt-Konzentration in Abhängigkeit der Zeit für Temperaturen zwischen 30 °C und 100 °C (links) und 110 °C und 120 °C (rechts) für eine Hydrierung von 10 Gew.-% Ethylcinnamat in THF mit dem Wilkinson-Katalysator (1 Mol.-%) bei einem Betriebsdruck von 5 bar .....	47
Abbildung 18: Vergleich der Edukt-Konzentration in Abhängigkeit der Zeit für 30 °C und 80 °C bei drei verschiedenen Drücken: 5 bar, 10 bar und 20 bar für eine 10 Gew.-% Ethylcinnamat in THF Lösung und einer Katalysatorkonzentration von 1 Mol.-% .....	48
Abbildung 19: Vergleich der Edukt-Konzentration in Abhängigkeit der Zeit bei drei Rührerdrehzahlen (500 upm, 1000 upm und 1455 upm) bei 30 °C und 100 °C für eine Ethylcinnamatkonzentration von 10 Gew.-% und 1 Mol.-% Katalysatorkonzentration .....	49
Abbildung 20: Umsatz-Zeit Verlauf für Versuche bei 80 °C für 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Edukt Einsatzmenge bei jeweils 1 Mol.-% Katalysator bezogen auf das Edukt .....	50
Abbildung 21: Edukt-Konzentration über die Zeit für verschiedene Temperaturen: Datenpunkte stellen die experimentellen Daten dar, Linien die theoretisch berechneten Daten für die Annahme einer Reaktion 1. Ordnung .....	52
Abbildung 22: Edukt-Konzentration über die Zeit für verschiedene Temperaturen: Datenpunkte stellen die experimentellen Daten dar, Linien die theoretisch berechneten Daten für die Annahme einer Reaktion 1. Ordnung .....	53
Abbildung 23: Edukt-Konzentration über die Zeit für verschiedene Temperaturen und Drücke: Datenpunkte stellen die experimentellen Daten dar, Linien die theoretisch berechneten Daten für die Annahme einer Reaktion 1. Ordnung .....	

---

bezogen auf das Edukt und einer Reaktion 0,4. Ordnung bezogen auf das Gas, unter Berücksichtigung der Stofftransportlimitierung bei höheren Temperaturen .....	55
Abbildung 24: Paritätsdiagramm für die experimentell bestimmte Konzentration im Vergleich zur theoretisch berechneten Konzentration des Ethylcinnamat bei Reaktionsbedingungen von 80 °C und 5 bar .....	56
Abbildung 25: Paritätsdiagramm für die experimentell bestimmte Konzentration im Vergleich zur theoretisch berechneten Konzentration des Ethylcinnamat bei Reaktionsbedingungen von 30 °C und 5 bar .....	57
Abbildung 26: Schematische Darstellung der Flüssigkeitszufuhr in die Anlage .....	59
Abbildung 27: Schematische Darstellung der Gaszufuhr in die Anlage .....	60
Abbildung 28: Wasserbecken mit Rohrbündel zur Erwärmung des Wassers/Öls und Beispiel eines Reaktors.....	61
Abbildung 29: Schematisches Fließbild der kontinuierlichen Anlage .....	62
Abbildung 30: A: T-Stücke (3 mm und 1/16“) aus Edelstahl, Swagelok; B: Mikromischer Typ D-X aus Glas, Little Things Factory; C: XXL-ST-02 Mikroreaktor aus Glas, Little Things Factory; D: Rohrbündel aus Edelstahl, Swagelok .....	64
Abbildung 31: Vergleich der ermittelten Umsätze für die Reaktion im kontinuierlichen Mikroreaktor und dem Umsatz in einem Batch-Reaktor bei gleicher Temperatur und Zusammensetzung des Eduktes .....	66
Abbildung 32: PFA-Schlauch zur Beobachtung der Strömungsregime .....	68
Abbildung 33: Ölbad mit Mischer und Verweilzeitschleifen .....	69
Abbildung 34: Blasenströmung bei einem Verhältnis von Gas zu Flüssigkeit 5 mln/min zu 2 ml/min .....	70
Abbildung 35: Unregelmäßige Pfropfenströmung bei einem Verhältnis von Gas zu Flüssigkeit 15 mln/min zu 2 ml/min.....	70
Abbildung 36: Pfropfenströmung bei einem Verhältnis von Gas zu Flüssigkeit 20 mln/min zu 2 ml/min .....	71

---

Abbildung 37: Strömungsbild der durchgeführten Versuche: Geschwindigkeit der flüssigen Phase in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit, die roten Datenpunkte stehen für die Blasenströmung, die schwarzen Datenpunkte für die Pfropfenströmung.....	72
Abbildung 38: Konzentrationsverlauf des Ethylcinnamats als Funktion der Zeit: Vergleich der experimentellen Daten aus dem diskontinuierlichen Rührkessel und der Mikroreaktionsanlage bei einer Temperatur von 100 °C und einem Druck von 5 bar .....	73
Abbildung 39: Schematische Darstellung der Abnahme der Gasblasengröße während der Reaktion von Gas- und Flüssigkeitsphase in einem Strömungsrohr .....	75
Abbildung 40: Einheitszelle (Unit Cell).....	75
Abbildung 41: Stoffüberganskoeffizienten und spezifische Volumenoberfläche in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit für die vorliegenden Experimente .....	78
Abbildung 42: links: Konzentrationsabnahme des Eduktes als Funktion der Zeit (links) und Wasserstoffmengenabnahme als Funktion der Zeit (rechts) für eine Gasblase bei einer Temperatur von 100 °C und einem Druck von 5 bar. Die Linien stellen den theoretisch berechneten Verlauf dar, die roten Datenpunkte die experimentell bestimmten Daten .....	85
Abbildung 43: Break-Even-Point Analyse für die Mikroreaktionsanlage bei 1 ml/min Durchfluss und einem diskontinuierlichen Rührkessel mit 300 ml Volumen.....	91
Abbildung 44: Bestimmung des $k_La$ -Wertes für 30 °C bei 500 upm bei einem Arbeitsdruck von 5 bar .....	I
Abbildung 45: Bestimmung des $k_La$ -Wertes für 30 °C bei 1000 upm (oben) und 1455 upm (unten) bei einem Arbeitsdruck von 5 bar .....	II
Abbildung 46: Bestimmung des $k_La$ -Wertes für 100 °C bei 500 upm (oben) und 1000 upm (unten) bei einem Arbeitsdruck von 5 bar .....	III
Abbildung 47: Bestimmung des $k_La$ -Wertes für 100 °C bei 1455 upm bei einem Arbeitsdruck von 5 bar .....	IV

---

Abbildung 48: Paritätsdiagramm für die experimentell bestimmte Konzentration im Vergleich zur theoretisch berechneten Konzentration des Ethylcinnamat bei Reaktionsbedingungen von 40 °C und 5 bar .....	XI
Abbildung 49: Paritätsdiagramm für die experimentell bestimmte Konzentration im Vergleich zur theoretisch berechneten Konzentration des Ethylcinnamat bei Reaktionsbedingungen von 50 °C und 5 bar .....	XI
Abbildung 50: Paritätsdiagramm für die experimentell bestimmte Konzentration im Vergleich zur theoretisch berechneten Konzentration des Ethylcinnamat bei Reaktionsbedingungen von 60 °C und 5 bar .....	XII
Abbildung 51: Schematisches Fließbild der kontinuierlichen Anlage, Version 1 ...	XVIII
Abbildung 52: Schematisches Fließbild der kontinuierlichen Anlage, Version 2 .....	XX
Abbildung 53: Schematisches Fließbild der kontinuierlichen Anlage, Version 3 ....	XXII